

SÉRIE A, N° 1499
N° D'ORDRE :
2365

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. CHARLOT

1^{re} THÈSE. — OXYDATION CATALYTIQUE DE CORPS ORGANIQUES
EN VAPEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *13* Juillet 1934 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN.....	<i>Président.</i>
V. AUGER.....	} <i>Examineurs.</i>
A. DEBIERNE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1934

SÉRIE A, N° 1499
N° D'ORDRE :
2365

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. CHARLOT

1^{re} THÈSE. — OXYDATION CATALYTIQUE DE CORPS ORGANIQUES
EN VAPEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1934** devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN.....	<i>Président.</i>
V. AUGER	} <i>Examineurs.</i>
A. DEBIERNE	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET..... T Électrotechnique générale. G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M^{me} P. CURIE... T Physique générale. M. CAULLERY.... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL.... T Calcul des probabilités et Physique mathém. L. MARCHIS..... T Aviation. Jean PERRIN.... T Chimie physique. H. ABRAHAM.... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD.... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE.... T Physiologie générale. E. VESSIOT..... T Théorie des fonctions et théorie des transformations. A. COTTON..... T Physique. J. DRACH..... T Analyse supérieure. Charles FABRY... T Physique. Charles PÉREZ... T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. R. LESPIEAU.... T Théories chimiques. E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. É. BLAISE..... T Chimie organique. P. PORTIER..... T Physiologie comparée. P.-A. DANGEARD.. T Botanique. V. AUGER..... T Chimie appliquée. M. GUICHARD.... Chimie minérale. Paul MONTEL.... T Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEM.. T Botanique. O. DUBOSQ..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Mécanique analytique. C. MAUGUIN.... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique. Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste.	G. BRUHAT..... Physique. E. DARMOIS..... Physique. A. DEBIERNE.... Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique (P. C. N.). L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique (P. C. N.). M. JAVILLIER.... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY.... Zoologie. H. MOUTON..... Chimie physique. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique. E. ESCLANGON... T Astronomie. M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique. H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides. PAUTEENIER.... Physique (P. C. N.). De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale. BOHN..... Zoologie (P. C. N.). COMBES..... Sciences natur. (P. C. N.). GARNIER..... Mécanique rationnelle. PÉRÉS..... Mécanique des fluides. HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.). LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. N.). G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... Mathématiques. GAULT..... Chimie (P. C. N.). CROZE..... Physique. DUPONT..... Chimie (P. C. N.). LANQUINE..... Géologie.
--	---

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR AUGER

Témoignage de ma très vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR H. COPAUX

Directeur des Études à l'École de Physique
et de Chimie Industrielles de la ville de Paris

Hommage de ma profonde gratitude.

OXYDATION CATALYTIQUE DE CORPS ORGANIQUES EN VAPEUR

Par G. CHARLOT

TRAVAUX ANTÉRIEURS

L'oxydation catalytique de corps organiques en vapeur a été étudiée par de nombreux auteurs au cours des trente dernières années.

Parmi les premiers travaux publiés figurent notamment ceux de Sabatier et Mailhe ⁽¹⁾. Ces auteurs ont montré que le passage d'un mélange de carbures acycliques (pentane, hexane, heptane) et d'air sur un oxyde donne à la fois du gaz carbonique et de l'eau et aussi de petites quantités de produits d'oxydation partielle, aldéhydes et acides, à des températures bien inférieures à la température d'inflammation de ces carbures. En même temps, Matignon et Trannoy ⁽²⁾, au moyen du dispositif de la lampe sans flamme, montrèrent que l'éther peut, en présence d'oxydes métalliques appropriés, être oxydé en aldéhyde. Woog ⁽³⁾ reconnut un peu plus tard que dans le cas du toluène il se produit de l'acide benzoïque et du benzaldéhyde en même temps que du gaz carbonique et de l'eau.

Dès lors l'intérêt industriel de ces recherches apparut. De nombreux auteurs étudièrent ces phénomènes et décrivirent

(1) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, **142** (1906), 1394.

(2) MATIGNON et TRANNOY, *C. R.*, **142** (1906), 1219.

(3) WOOG, *C. R.*, **145** (1907), 124.

des appareils de laboratoire permettant d'observer plus commodément la réaction. Les travaux les plus importants sont ceux de Gibbs ⁽¹⁾, Weiss et Downs ⁽²⁾, Kuznetsov et Stepanenko ⁽³⁾, Maxted ⁽⁴⁾. Des brevets américains et anglais couvrent les découvertes de nouveaux appareils et de nouveaux catalyseurs.

La meilleure bibliographie sur ce sujet est contenue dans une monographie américaine : « Catalytic oxidation of organic compounds in the vapor phase » ⁽⁵⁾, qui rassemble plus de 1300 références. D'année en année le nombre de travaux publiés s'accroît.

Quand on examine ces travaux on constate qu'ils ont en général, un caractère purement empirique. Les conditions ne sont pas définies d'une façon précise ; aucun point de comparaison n'existe entre eux dans la plupart des cas ; bien souvent, les résultats sont contradictoires et non reproductibles. Aucune relation n'a permis jusqu'alors de coordonner même quelques résultats parmi le nombre énorme de travaux accumulés. Le but visé dans presque tous les cas a pourtant été atteint. Des préparations industrielles importantes (anhydride maléique, anhydride phtalique, acide benzoïque) ont été mises sur pied et des catalyseurs très actifs à basse température ont été découverts.

⁽¹⁾ GIBBS, *English Patents*, 449, 517 ; 449 (1917), 518.

⁽²⁾ WEISS et DOWNS, *J. Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920), 228 ; DOWNS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 188 (1926).

⁽³⁾ KUZNETZOV et STEPANENKO, *Ukranskii Khim. Zhm.*, 4 *Techn. Pt.*, 77 (1929), 153.

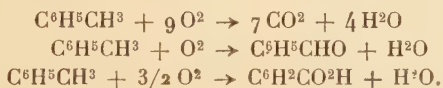
⁽⁴⁾ MAXTED, *J. Soc. Chem. Ind.*, 401 (1928).

⁽⁵⁾ MAREK et HAHN, *Catalytic Oxidation of Organic compounds in the vapor phase*, 1932.

I. — OXYDATION CATALYTIQUE DU TOLUÈNE

ÉTUDE DE LA RÉACTION PAR DOSAGE DES PRODUITS FORMÉS

La méthode consiste à faire passer un mélange de toluène et d'air en proportions convenables sur un catalyseur porté à une température déterminée. Dans ces conditions trois réactions principales ont lieu :



En vue de l'étude systématique de ces réactions j'ai d'abord utilisé les différents procédés décrits qui presque tous sont fondés sur le dosage des produits formés.

Quelques modifications m'ont semblé nécessaires : adoption de méthodes de dosage très sensibles qui permettent de mettre en évidence des quantités très faibles de benzaldéhyde et d'acide benzoïque. J'ai adopté l'emploi d'un dispositif de préchauffage des gaz, absolument indispensable pour que ceux-ci soient à une température aussi voisine que possible de celle du catalyseur ; sans cette précaution, la température de catalyse ne peut être exactement définie, particulièrement aux débits rapides. Un couple thermoélectrique ou un thermomètre très fin prenait la température au sein même du catalyseur et pouvait être déplacé le long de celui-ci. Différents dispositifs permettant une évacuation rapide de la chaleur dégagée par la réaction ont été essayés (chauffage

par intermédiaire du mercure, support du catalyseur en aluminium).

Malgré toutes ces précautions, je me suis heurté à plusieurs difficultés insurmontables. Il est nécessaire en effet, pour doser les produits de la réaction recueillis soit par condensation, soit par absorption, soit par dissolution, que ceux-ci soient formés en quantités suffisamment importantes. On est amené ainsi à opérer sur des masses de catalyseur assez grandes et avec des débits gazeux suffisamment rapides pour obtenir une plus grande quantité de produits. Dans ces conditions, la chaleur dégagée par la réaction n'est plus évacuée assez rapidement et l'on n'est plus maître de la température, ce qui se traduit dans le meilleur des cas par une surchauffe locale, parfois par l'inflammation du mélange gazeux. Avec les dispositifs d'évacuation de la chaleur on parvient à obtenir une température moyenne sensiblement stable, mais on ne peut éviter la surchauffe de certaines parties du catalyseur portées souvent à plusieurs centaines de degrés plus haut que la température moyenne de l'ensemble et qui fonctionnent alors différemment dans la catalyse. On peut constater aisément ces différences de température en promenant la soudure d'un couple thermo-électrique dans un tube de verre très mince traversant la masse du catalyseur en activité. Il m'est arrivé de voir le tube d'un thermomètre plongé dans le catalyseur, soufflé en un point par fusion, alors que la température moyenne était voisine de 200° . La plupart des auteurs ne se sont pas inquiétés de ces faits car ils avaient pour but l'obtention rapide d'un résultat moyen, en vue de le reproduire à une échelle industrielle et non l'étude méthodique de l'action des différents facteurs de la réaction.

Une autre difficulté sérieuse provient du fait que pour obtenir une quantité de produits condensés suffisante pour effectuer un dosage, l'opération doit durer un temps souvent très long, dans la plupart des cas de l'ordre de plusieurs

heures. Or, pendant ce temps, de nombreux facteurs varient ; en particulier l'état du catalyseur peut changer. Le résultat obtenu ne donne dans ces conditions, qu'une idée moyenne des phénomènes qui se sont produits. Ajoutons que par cette méthode, de petites quantités transformées ne peuvent être mises en évidence car cela nécessiterait une trop longue durée de fonctionnement de l'appareil. D'autre part une partie des produits échappent à la condensation et à l'absorption ; la précision des résultats devient alors insuffisante. Enfin, la longueur des dosages vient s'ajouter à la longueur des opérations. On ne peut multiplier les mesures comme il serait désirable de le faire dans un cas comme celui-ci ; tant de facteurs enchevêtrent leurs effets, qu'il est nécessaire d'accumuler un très grand nombre de mesures pour déterminer l'influence particulière exercée par chacun de ces facteurs différents.

J'ai fait l'essai de cette méthode à des cas tels que celui de l'acide vanadique, et, bien que le choix de ces catalyseurs soit particulièrement favorable en raison de leur grande activité, j'ai constaté qu'en raison de ces nombreuses causes d'erreurs, deux essais effectués dans des conditions autant que possibles identiques ne donnaient pas des résultats suffisamment comparables.

CONCLUSION. — *En résumé, ces difficultés empêchent d'étudier correctement la réaction par cette méthode.*

I. — MÉTHODE INDIRECTE

PRINCIPE DE LA MÉTHODE INDIRECTE. — Nous avons songé alors à utiliser une méthode indirecte qui a donné de meilleurs résultats. Elle consiste en principe à doser dans les gaz sortants le gaz carbonique et l'oxygène restant, le résidu mesuré étant constitué par l'azote qui a traversé le tube catalyseur sans changement. La quantité de gaz carbonique formé permet de déterminer la quantité d'oxygène disparu en combustion totale. Le volume d'azote résiduaire nous sert de terme de comparaison avec les gaz entrant dans l'appareil. On peut ensuite déduire par un calcul simple, grâce au volume d'oxygène restant, la quantité d'oxygène disparu par combustion partielle. De là, nous avons les pourcentages d'oxygène disparu soit en combustion totale, soit en oxydation partielle et, par suite, nous pouvons calculer les quantités de toluène entrées en réaction.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE. — L'appareil de catalyse se compose essentiellement des parties suivantes : un petit compresseur permettant l'envoi de l'air dans l'appareil. Il porte un dispositif de réglage qui nous a permis de faire varier le débit de quelques centimètres cubes à 5 litres par minute ; une soupape S ayant pour but de maintenir la constance du débit ; un débitomètre D pour mesurer le débit et vérifier sa constance ; l'air vient ensuite se saturer de toluène dans un carburateur C. C'est un flacon barboteur, rempli d'anneaux de verre pour assurer un meilleur contact entre les gaz et le carbure. Ce récipient est porté à la température convenable par un thermostat. Le mélange gazeux passe ensuite dans le tube catalyseur. Celui-ci est constitué, dans

la plupart des essais, par un tube de silice de 30 cm. de long et 20 mm. de diamètre. Il est chauffé électriquement. Une toile de cuivre placée à l'entrée du tube, dans sa partie froide, a pour but d'empêcher éventuellement la flamme de se propager au carburateur. Le catalyseur est placé soit dans une nacelle de porcelaine de 80 mm. sur 7 mm. et quelques millimètres de profondeur, soit sur de la ponce en grains. Un couple thermo-électrique T, protégé par une gaine de silice, mesure la température à proximité du catalyseur. Le tube de dégagement est un tube en T. A l'une des branches

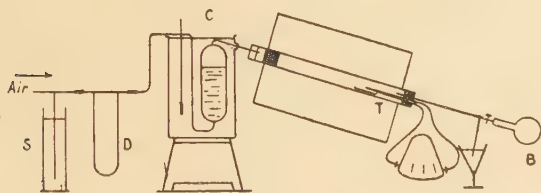


Fig. 1.

on peut adapter le ballon de prise des gaz, évacué au préalable ; l'autre branche plonge dans de l'eau dans laquelle les gaz sortants viennent barboter.

COMPOSITION DES MÉLANGES DE TOLUÈNE ET D'AIR. — L'appareil ainsi constitué permet d'envoyer des mélanges d'air et de toluène de composition connue sur le catalyseur. Pour cela, il suffit de faire un étalonnage préalable. Dans ce but, on fait passer dans le carburateur maintenu à une température déterminée un volume connu d'air. La perte de poids du carburateur nous indique alors la quantité de toluène entraîné et par conséquent la masse de toluène par litre d'air.

On constate en répétant les essais à différents débits que la quantité de toluène entraîné par litre d'air est, avec ce

dispositif, indépendante du débit, au moins entre les limites de mes expériences. Il suffit donc de répéter ces essais à plusieurs températures du carburateur pour terminer l'étalonnage.

Ces résultats sont portés sur un graphique qui nous donne la composition des gaz pour chaque température du carburateur et quel que soit le débit. C'est ainsi que nous avons : 100 mg. de toluène par litre d'air à 15° ; 500 mg. à 47° ; 1 000 mg. à 62° ; 2 000 mg. à 76°.

PRISE D'ESSAI. ANALYSE DES GAZ SORTANTS. — L'appareil étant en marche, la température stabilisée à un point déterminé, un ballon d'environ 30 cc. muni d'un robinet est vidé de l'air qu'il contient (le vide obtenu à la trompe à eau est suffisant) ; puis il est branché sur le tube de sortie de l'appareil. On l'emplit lentement de telle façon que le débit ne soit pas modifié dans le tube de catalyse. Pour cela une partie du gaz sortant doit continuer à passer dans le flacon barboteur, la plus grande partie entrant dans le ballon ; ainsi la pression n'étant pas modifiée à la sortie de l'appareil, le débit ne varie pas. Le ballon employé ne comporte que des espaces nuisibles négligeables (tube capillaire, robinet de petites dimensions).

Dosage. — On porte le gaz sur la cuve à mercure où il est en partie transvasé (20 cc. environ) dans une éprouvette graduée. Après avoir attendu l'équilibre de température, le volume du gaz est noté et l'on introduit alors 1 cc. de potasse saturée dans l'éprouvette et l'on agite. La différence des deux lectures nous donne la quantité de gaz carbonique. On introduit ensuite quelques gouttes d'une solution de pyrogallol à 25 o/o et après agitation et équilibre de température on mesure la contraction qui correspond à la quantité d'oxygène restant. On note le volume résiduaire qui correspond à l'azote, resté invariable au cours de son passage dans l'appareil.

Remarques. — 1° Les gaz sur lesquels les mesures sont effectuées doivent toujours être saturés d'humidité à 15° environ, de telle façon que la contraction due à la dessiccation que produit l'introduction de la potasse concentrée soit sensiblement constante. De nombreux essais ont permis de déterminer que dans ces conditions la contraction pour 20 cm³ de gaz est de 0 cm³ 30 environ. Cette correction doit être introduite dans toutes les mesures.

2° Les tensions de vapeurs des produits non gazeux de la réaction sont négligeables. Celle du toluène, qui ne fausse pas les déterminations de gaz carbonique et d'oxygène restant, est déterminée pour le calcul de l'azote restant. Pour cela les gaz doivent toujours être saturés de toluène à la température ordinaire. On obtient ce résultat dans presque tous les essais effectués en préparant au carburateur des mélanges d'air et de toluène tels qu'il reste toujours après oxydation un excès de toluène suffisant pour saturer les gaz sortants à 15°. Cette précaution étant prise, la correction à apporter est une diminution de 2 o/o du volume d'azote observé.

3° Les gaz résiduaire sont bien constitués par de l'azote. L'analyse qualitative a montré que jusqu'à des températures de catalyse de 450° il n'y a que des quantités négligeables d'autres gaz, en particulier d'oxyde de carbone.

CALCUL DES TAUX D'OXYDATION PARTIELLE ET D'OXYDATION TOTALE. — Le tableau I montre comment sont calculés les taux d'oxydation à partir des mesures analytiques précédentes.

TABLEAU I. — Catalyseur : Cr²O³; surface : 6 cm²; débit gazeux : 50 cm³ d'air par minute; conc. 1000 mg. par litre d'air.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
230°	21,75	21,75	17,35	0	4,40	0	200	0	200	10	0	5	5
265°	22,00	22,00	18,00	0	4,00	0	175	0	175	35	0	17,5	17,5
310°	21,70	21,20	19,65	0,50	1,55	21	62	26	88	122	13	61	74
360°	19,50	17,50	16,50	2,00	1,00	96	48	123	171	39	60	19,5	79,5
410°	20,45	17,25	17,10	3,20	0,15	148	7	190	197	13	90	6,5	96,5
Air	22,90	22,90	18,10	0	4,80	0	209	0	209				

Dans la première colonne figurent les températures. Dans la seconde colonne, le volume du gaz mesuré dont on a retranché le volume occupé par la vapeur d'eau (0 cm³ 30 pour 20 cm³ de gaz). La troisième colonne indique le volume observé, après absorption du gaz carbonique. Le volume de l'azote est noté dans la colonne 4. Dans la colonne 5 est le volume de gaz carbonique en retranchant (3) de (2). Dans la colonne 6 le volume d'oxygène restant (résultats de (4) retranchés de (3)). Ensuite, on rapporte ces deux derniers volumes à 1 000 cm³ d'air entrant dans l'appareil c'est-à-dire à 790 cm³ d'azote résiduaire. Ces résultats figurent dans la colonne 7 pour le gaz carbonique et dans la colonne 8 en ce qui concerne l'oxygène restant. Dans la colonne 9 figure le volume d'oxygène qui a été consommé pour produire la quantité de gaz carbonique trouvée. On l'obtient en multipliant par 9/7^e les résultats de la colonne 7 en s'appuyant sur la réaction : $C^6H^5CH^3 + 9O^2 \rightarrow 7CO^2 + 4H^2O$.

Dans la colonne 10 figure la somme des quantités de l'oxygène employé en combustion totale et de l'oxygène restant. En retranchant ces résultats de 210 cm³, volume d'oxygène par litre d'air, on obtient les résultats de la colonne 11, volumes d'oxygène disparus dans la combustion partielle pour un litre d'air. Les colonnes 12 et 13 donnent les pourcentages d'oxygène disparu en combustion totale et en combustion partielle. La colonne 14 donne la somme des deux. Dans la plupart des essais effectués ce total d'oxygène con-

sommé peut atteindre 100 o/o puisqu'il y a un excès de toluène présent.

Remarque. — Le calcul est basé sur l'hypothèse que l'anhydride carbonique produit provient de la réaction : $C^6H^5CH^3 + 9O^2 \rightarrow 7CO^2 + 4H^2O$. Ceci est justifié par plusieurs raisons : 1° aux températures où la combustion totale est complète, on peut vérifier par les résultats eux-mêmes que c'est bien d'après cette réaction que le gaz carbonique est formé ; 2° cette réaction est celle qui — parmi toutes les

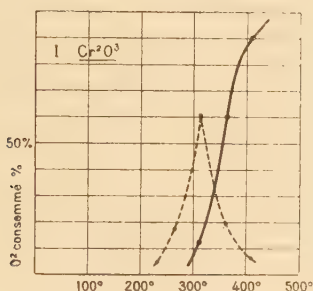
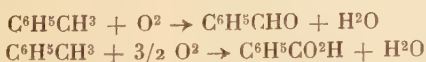


Fig. 2.

réactions possibles — consomme le plus d'oxygène pour une quantité donnée de gaz carbonique produit. Or sur plus de 2000 expériences effectuées il n'a pas été constaté (sauf les cas de réduction de la substance catalysante) une quantité d'oxygène consommé calculée, supérieure à sa teneur dans l'air 210 cm³ par litre ; 3° l'hypothèse sur laquelle se basent nos calculs d'analyses se trouve encore justifiée par le fait que les produits formés sont en totalité ou en presque totalité du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque d'après les réactions :



réactions qui ne donnent pas de gaz carbonique.

N. — Au-dessus de 450° la production de petites quantités

de matières charbonneuses empêche l'emploi de notre méthode.

Les résultats peuvent être portés sur un graphique comportant en ordonnées les pourcentages d'oxygène employé soit en combustion totale, soit en combustion partielle et en abscisses les températures.

Les résultats du tableau I sont portés sur le graphique ci-dessus. La combustion totale y est figurée par un trait plein ; la combustion partielle y est représentée en pointillé.

AVANTAGES DE LA MÉTHODE. — Cette méthode présente de nombreux avantages : d'une part, elle définit l'état de la réaction à tout instant. En effet, la prise des gaz à analyser peut être faite en un temps très court, de l'ordre d'une demiminute, durée pendant laquelle aucun des facteurs qui influent sur la marche de la réaction n'a le temps de changer.

La méthode est rapide ; c'est-à-dire qu'en raison de la simplicité des dosages combinée à la rapidité des prises d'essai, elle permet d'obtenir rapidement un grand nombre de résultats, condition absolument indispensable pour un cas aussi complexe où tant de facteurs interviennent.

La méthode permet de déceler de faibles transformations. Ainsi la disparition de 0 cm³ 30 d'oxygène est facilement mise en évidence. Or cette quantité correspond à l'oxydation d'environ 4 mg. de toluène ce qui représente une production horaire de 50 mg. d'acide benzoïque, quantité qu'une méthode de dosage direct ne permettrait pas de déterminer exactement.

Précision de la méthode. — Cette méthode permet d'obtenir les résultats à 2,5 o/o près environ. Elle présente un seul inconvénient. Aucun renseignement n'est fourni sur la nature des différents produits d'oxydation partielle et sur leurs quantités respectives. Elle ne peut donner qu'un résultat global.

Généralité de la méthode. — Elle peut s'appliquer à de

nombreux cas d'oxydations de substances tant minérales qu'organiques. Nous l'avons appliquée ici à l'un des cas les plus faciles à étudier : simplicité de la composition des mélanges d'air et de toluène, petit nombre de produits formés. Enfin les produits d'oxydation partielle présentent un grand intérêt.

II. — DIFFÉRENTS FACTEURS QUI INFLUENCENT L'OXYDATION CATALYTIQUE DU TOLUÈNE

Un grand nombre de facteurs interviennent. Ce sont : 1^o la température ; 2^o la durée de contact. Elle est déterminée par le débit gazeux, la surface et le volume du catalyseur ; 3^o les concentrations du toluène et de l'oxygène ; 4^o la nature du catalyseur. Chaque oxyde a son action spécifique. Les mélanges d'oxydes peuvent avoir une action particulière. L'état physique du catalyseur, en particulier le mode de préparation, la calcination préalable, l'état de division ont une influence parfois très importante. Différentes causes peuvent modifier l'état du catalyseur : la durée de fonctionnement ; l'intervention d'impuretés apportées par la réaction elle-même (matières charbonneuses, etc.). Le support peut aussi participer à la réaction. Le catalyseur lui-même peut être capricieux et fonctionner différemment dans des conditions apparemment identiques.

Nous allons étudier successivement l'action de ces différents facteurs dans le cas du toluène. Nous verrons ensuite que pour un grand nombre d'autres substances ces résultats sont également valables.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONTACT. — L'influence de la durée de contact a été étudiée sur divers catalyseurs dont les activités sont très différentes : anhydride molybdique, anhydride tungstique, oxyde de thorium, oxyde de chrome, etc.

J'ai fait varier la durée de contact de deux façons différentes : 1^o en agissant sur le débit gazeux depuis 10 cm³

minute jusqu'à 1 litre-minute ; 2^o en augmentant la surface du catalyseur. Dans ce but j'ai placé plusieurs nacelles identiques dans le tube catalyseur.

J'ai complété ces mesures par des déterminations en tube fermé ce qui m'a permis d'augmenter indéfiniment la durée de contact. Dans toutes ces mesures, les différents autres facteurs étaient maintenus constants, toutes les causes de variations décelées par une série de déterminations préalables étant soigneusement évitées. C'est ainsi qu'à chaque série de mesures, du catalyseur neuf a été employé. La durée de chaque série de mesures a été maintenue constante de telle sorte qu'aucune perturbation ne puisse provenir du vieillissement possible du catalyseur. La même masse et le même volume de catalyseur ont été employés.

Les résultats, analogues pour les divers oxydes essayés sont indiqués dans ce qui suit.

ESSAIS A BLANC. — Les essais préliminaires suivants ont été effectués :

1^o Essai à blanc (tube de silice seul). — A 450° des réactions commencent à se produire avec formation de gaz carbonique et disparition d'oxygène.

2^o Essai avec la nacelle de porcelaine vide. — Au contact de la nacelle de porcelaine des réactions commencent à se produire aux environs de 450°. La participation de la nacelle elle-même à la réaction est mise en évidence par la formation à sa surface de produits charbonneux.

3^o Essai de la ponce. — La ponce blanche est essayée dans les conditions précédentes et sous un volume de 10 cm³. Les résultats sont les suivants avec un débit de 50 cm³ par minute et une concentration de 100 mg. de toluène par litre d'air ce qui montre que si l'on emploie la ponce comme support celle-ci participe à la réaction pour son propre compte à partir de 400° et en donnant surtout des produits de combustion totale.

Températures	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o	Total
350°	0	0	0
400°	7	0	7
450°	50	9	59

I. — Variation du débit.

Essais sur l'anhydride molybdique. — Nous allons d'abord étudier le cas de l'oxyde molybdique en ce qui concerne l'oxydation partielle en raison de sa simplicité. Les résultats sont groupés dans le tableau II et le graphique correspondant.

Dans tous ces essais, l'anhydride molybdique a été préparé par voie humide, puis calciné à 450°.

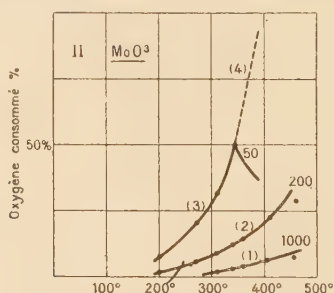


Fig. 3.

TABLEAU II. — Catalyseur MoO₃. — Surface 6 cm².

Conc. du toluène : 1 000 mg. par litre d'air.

Températures	Oxygène o/o employé en oxydation partielle		
	Débit 1 000 cm ³ /min.	Débit 200 cm ³ /min.	Débit 50 cm ³ /min.
200°	0	2	8
270°	1	6	21
310°	2	9	32
340°	3	12	51
360°	4	15	45
410°	5	24	—
460°	7	29	—

Remarque. — La baisse d'oxydation partielle à partir de 350^0 sous un débit de 50 cm^3 par minute s'explique par le manque d'oxygène, lequel est dans ce cas consommé par l'oxydation totale qui devient très importance. Celle-ci se développe aussi bien aux dépens des produits d'oxydation partielle que du toluène.

CONCLUSION. — *Il apparaît que les quantités de produits d'oxydation partielle observées sont — dans les limites de ces mesures — sensiblement proportionnelles aux durées de contacts.*

Les résultats du tableau II sont portés sur le graphique II. Pour les débits de 1 000, 200 et 50 cm^3 par minute sur les courbes (1) (2) et (3); (4) correspond à la portion ascendante de la courbe (3) prolongée comme cela se produirait normalement s'il n'y avait un manque d'oxygène. La proportionnalité se vérifie alors pour la portion de courbe (4).

ESSAIS AVEC D'AUTRES CATALYSEURS. — De très nombreux essais effectués avec d'autres catalyseurs, en particulier avec WO_3 , il ressort qu'il n'y a pas toujours proportionnalité entre la durée de contact et la quantité d'oxygène consommé. Cependant, *dans tous les cas, les quantités de produits d'oxydation totale et d'oxydation partielle formés croissent avec la durée de contact. Leurs proportions relatives restent sensiblement constantes.*

ESSAIS EN TUBE FERMÉ. — J'ai considérablement augmenté la durée de contact en opérant en tube scellé. Pour cela, 1 cm^3 de catalyseur est placé dans une ampoule de verre fermée de 30 cm^3 environ. Une petite quantité de toluène, 30 mg. est placée dans une ampoule soufflée en verre très mince laquelle est introduite à l'intérieur du tube. Le tube est ensuite fermé. Le tube scellé est placé dans un four à température convenable. L'ampoule se brise; le toluène se

vaporise. La concentration de toluène ainsi réalisée est peu différente de celle des essais précédents.

J'ai fait durer l'opération 12 heures. Les gaz sont ensuite analysés comme précédemment. Les résultats sont résumés dans le tableau VI.

TABLEAU VI. — Catalyseur WO_3 .

Surface : environ 6 cm^2 .

Conc. : 1 000 mg. par litre d'air.

Durée de contact correspondant à peu près à un débit de $0 \text{ cm}^3 \text{ o}4$ par minute.

Températures	Oxydation partielle o/o	Oxydation totale o/o	Transformation o/o
180°	6	0	6
250°	72	28	100

Ces résultats viennent confirmer ce qui a été dit plus haut. On constate que la courbe d'oxydation partielle se prolonge asymptotiquement à l'axe des températures. Mais aux températures précédentes la vitesse d'oxydation devient très faible. On voit aussi que dans certaines conditions, on peut obtenir des produits d'oxydation partielle sans oxydation totale appréciable.

II. — Variation de la surface du catalyseur.

La durée de contact est ici modifiée par variation de la surface du catalyseur.

Essais sur l'anhydride tungstique. — J'ai refait les mêmes expériences que précédemment avec l'anhydride tungstique en plaçant dans le tube catalyseur trois nacelles identiques à la suite l'une de l'autre.

On pourrait penser qu'en multipliant ainsi la surface par 3, la quantité de produits formés serait augmentée dans la même proportion. En réalité, il n'en est pas ainsi comme

nous le voyons par les résultats d'une part et par l'observation du catalyseur d'autre part.

Si on examine le catalyseur, on peut remarquer en effet que l'oxydation est accompagnée de la production de petites quantités de matières charbonneuses à des températures de l'ordre de 450° . En employant trois nacelles, on constate qu'aux faibles débits de l'ordre de 12 cm^3 par minute, le catalyseur de la première nacelle agit très énergiquement, le second beaucoup moins et le troisième n'agit presque pas. Aux débits plus grands, de l'ordre de 200 cm^3 les trois nacelles paraissent agir également. Aux faibles débits l'augmentation de la surface semble sans influence, la catalyse se produisant sur la première partie du catalyseur rencontrée par le mélange gazeux. Au contraire, aux débits plus grands, l'augmentation de la surface en longueur permet d'augmenter le taux d'oxydation.

Les mêmes faits se reproduisent en plus petit pour une surface telle que celle d'une nacelle et à de très faibles débits. C'est l'une des causes de la non-proportionnalité observée précédemment avec l'anhydride tungstique dans les essais sur l'influence du débit avec une seule nacelle. Il apparaît donc que la loi de la proportionnalité est vraie, mais seulement à partir d'une certaine limite. Cette limite inférieure est déterminée par le fait que pour une surface donnée, il faut un débit suffisamment rapide pour que tout le catalyseur puisse entrer en activité. Au-dessus de ce débit minimum la proportionnalité de la quantité de produits formés à la durée de contact est observée.

Ces résultats sont confirmés par les essais effectués sur les catalyseurs dont l'étude particulière est poursuivie plus loin, en vue de la préparation des produits d'oxydation partielle. En particulier, avec l'oxyde de chrome, l'oxydation catalytique a été étudiée avec une nacelle, trois nacelles, huit nacelles, puis une surface très grande de ponce dans des conditions de débit variant de quelques centimètres cubes-minute à plusieurs litres-minute.

CONCLUSION PRATIQUE. — Pour utiliser rationnellement l'activité du catalyseur, nous devons nous placer à un débit au moins égal au débit minimum au-dessous duquel une partie du catalyseur est peu ou pas utilisée. D'autre part, nous avons intérêt à ne pas augmenter le débit au-dessus du débit minimum car, en vertu de la loi de proportionnalité nous dépenserons inutilement du toluène sans augmenter la quantité de produits d'oxydation formés.

Remarque. — Une autre cause de non-proportionnalité est la diminution de la concentration de l'oxygène. On peut en effet observer sur les courbes d'oxydation totale, le ralentissement de l'oxydation quand 60 à 70 o/o de l'oxygène sont déjà disparus. La courbe est asymptote à l'axe des 100 o/o.

Ces résultats s'appliquent à l'oxydation catalytique de nombreuses substances organiques.

RÉSUMÉ. — On peut dire qu'en première approximation et entre certaines limites, les quantités d'oxydation totale et d'oxydation partielle varient comme la durée de contact.

Parmi les causes perturbatrices de cette loi il y a : la diminution de la concentration de l'un des corps réagissants ; la disparition de l'oxygène qui est absorbé par l'oxydation totale aux dépens de l'oxydation partielle, celle-ci passant alors par un maximum ; la forme de la surface apparente du catalyseur.

Connaissant la courbe caractéristique d'un catalyseur, on peut prévoir un certain nombre des modifications qu'elle peut subir quand nous faisons varier soit le débit gazeux, soit la surface du catalyseur.

Conséquences. — L'augmentation du débit n'influe pas sensiblement sur la quantité absolue de produits oxydés formés pour une surface de catalyseur donnée à une température déterminée. Une quantité plus grande de toluène et d'air passe sur le catalyseur en un temps donné

mais le rendement de transformation diminue dans le même rapport.

La quantité de produits formés par unité de temps ne dépend pas du débit. Par conséquent, la quantité de chaleur dégagée par la réaction en un temps donné ne dépend pas du débit.

Les phénomènes d'inflammation aux forts débits s'expliquent par le fait que les points du catalyseur qui s'amorcent pour une réaction vive cessent de fonctionner aux faibles débits par manque de produits à oxyder dans leur voisinage alors qu'ils se développent et produisent l'inflammation totale aux forts débits par suite du renouvellement constant des gaz réagissants.

2° Bien entendu, en dehors des limites déterminées, les phénomènes varient. C'est ainsi que la quantité de produits partiels formés suit la loi de proportionnalité d'après la partie ascendante de la courbe d'oxydation partielle, prolongée s'il y a lieu, le maximum étant déplacé et déterminé seulement par la disparition complète d'oxygène.

3° La courbe d'oxydation totale peut sembler déplacée en ce qui concerne les températures par le fait qu'aux faibles températures il se produit toujours une faible quantité de gaz carbonique (courbe asymptotique à l'axe des températures) et que ces petites quantités peuvent se trouver fortement amplifiées.

Moyennant ces considérations dans les nombreuses mesures que j'ai effectuées, les résultats ont toujours pu être déduits d'une courbe caractéristique de l'oxyde donné, déterminée dans des conditions connues.

III. — Influence de la quantité de catalyseur.

Nous avons déjà vu que la même quantité de catalyseur disposée sur une plus ou moins grande longueur sur le trajet des gaz donne des résultats différents. L'expérience des trois

nacelles nous a montré l'influence de l'augmentation de surface du catalyseur.

Un essai effectué sur l'oxyde de thorium nous a permis d'avoir une idée de l'influence du volume du catalyseur.

Les mesures ont été faites dans les conditions suivantes : même surface apparente de catalyseur, mais épaisseurs différentes.

TABLEAU IX. — Catalyseur : ThO_2 . — Surface : 6 cm^2 . — Débit : 50 cm^3 par minute. — Conc. : 1 000 mg. par litre d'air.

Tempé- ratures	Epaisseur du catalyseur : 2 mm.			Epaisseur du catalyseur : 8 mm.		
	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o	Total	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o	Total
220°	0	1	1	0	5	5
260°	0	2	2	0	9	9
360°	21	10	31	32	18	50
400°	48	14	62	70	20	90
460°	—	—	—	87	13	100

RÉSUMÉ. — *Plus l'épaisseur est grande, plus l'activité est grande. Mais l'activité n'augmente que lentement en fonction de l'épaisseur.* — Pour une masse de catalyseur donnée, à la plus grande surface correspondra le maximum d'activité.

Influence de la durée de contact sur la nature des produits d'oxydation.

Comme nous avons vu précédemment, la durée de contact ne semble pas avoir d'influence sur les proportions relatives des produits d'oxydation totale et des produits d'oxydation partielle.

ESSAIS AVEC LE PLATINE. — Le platine provenant de la décomposition du chloroplatinate d'ammonium est très actif pour l'oxydation totale et l'oxydation partielle est nulle dans les conditions de mes essais.

J'ai étudié si la variation de débit ne pourrait avoir pour effet, soit de retarder l'oxydation totale, soit de faire apparaître des produits intermédiaires d'oxydation partielle. Le débit a varié dans ces essais de 17 cm^3 par minute à 1000 cm^3 par minute. Les résultats sont portés sur le graphique X.

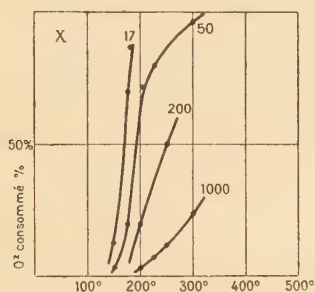


Fig. 4.

On peut constater sur ce graphique que l'oxydation totale a varié dans le même sens que la durée de contact. Aucune trace d'oxydation partielle n'est apparue dans aucun cas, même lorsque la durée de contact étant très faible, aucune élévation de température locale ne s'est produite.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU TOLUÈNE

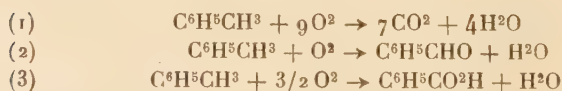
Les essais ont été effectués avec l'anhydride molybdique aux concentrations suivantes : 1° 1 000 mg. de toluène par litre d'air (température du carburateur 62°); 2° 2 000 mg. de toluène par litre d'air (température du carburateur 76°). Les résultats sont semblables et les courbes à peu près superposables; 3° 100 mg. de toluène par litre d'air. Les résultats sont indiqués dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Températures	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
200°	0	9
270°	0	23
310°	0	22
330°	20	23
380°	60	24
400°	75	22

Dans ce cas on voit que l'oxydation partielle tend vers une limite qui ici correspond à environ 20 o/o de la quantité d'oxygène mise en jeu.

Pour comprendre ce résultat il suffit de se reporter aux réactions d'oxydation :



A partir de ces réactions, un calcul simple permet de voir que pour la réaction (1) 1 litre d'air peut brûler 96 mg. de toluène; d'après (2) 1 litre d'air peut oxyder 864 mg. de

toluène et d'après (3) 576 mg. Si nous envoyons un mélange composé de 100 mg. de toluène par litre d'air il y a bien possibilité d'oxydation totale en gaz carbonique et eau et il rest< alors un léger excès de toluène, mais par contre il n'y a pas assez de toluène pour que tout l'oxygène puisse être employé en oxydation partielle ce qui doit se traduire sur le graphique par un maximum correspondant à l'oxydation partielle de tout le toluène employé. Pour l'acide benzoïque ce maximum correspondrait théoriquement à 17 o/o. En réalité, il y a, dans ces conditions particulières, d'autres réactions d'oxydation. Par contre, avec 1 000 mg. de toluène par litre d'air on peut avoir disparition complète de l'oxygène, soit en oxydation totale, soit en oxydation partielle. C'est une des raisons pour lesquelles cette concentration a été choisie pour la plupart des mesures que j'ai effectuées. A une concentration plus forte, 2 000 mg., les résultats restent sensiblement les mêmes qu'à 1 000 mg. *Dans ces limites, la concentration paraît sans influence.*

Au moyen des courbes de rendement nous avons vu qu'à la concentration de 1 000 mg. de toluène par litre d'air l'oxydation totale est limitée à 10 o/o du toluène mis en œuvre alors que l'oxydation partielle peut atteindre 90 o/o. Aux concentrations supérieures l'oxydation totale est limitée à une plus faible proportion mais l'oxydation partielle est alors limitée aussi par suite du manque d'oxygène. Aux concentrations inférieures l'oxydation partielle est limitée cette fois par manque de toluène, l'oxydation totale pouvant atteindre pour 100 mg. par litre 100 o/o du toluène mis en œuvre. Tous ces résultats ont été confirmés par les essais effectués par ailleurs en vue de la préparation des produits d'oxydation partielle.

RÉSUMÉ. — *La concentration du toluène est — entre certaines limites — sans influence sur les quantités de produits d'oxydation totale et d'oxydation partielle.*

INFLUENCE DE LA NATURE DES OXYDES

De nombreux oxydes ont été essayés dans les conditions suivantes :

Surface du catalyseur : 6 cm² ; épaisseur : 8 mm. ; débit de l'air : 50 cm³ par minute ; concentration du toluène : 1 000 mg. par litre d'air.

En général, les catalyseurs ont été préparés par voie humide et calcinés à 450°. Les essais ont été effectués de 150° à 450°. Au-dessus de cette température, avec cette durée de contact, le tube de silice intervient dans la réaction.

RÉSUMÉ. — Environ 40 oxydes ont été essayés. Tous, sauf l'anhydride borique, ont catalysé les réactions d'oxydation partielle et d'oxydation totale au-dessous de 450°.

Dans les conditions expérimentales décrites, *la courbe d'oxydation totale a toujours l'allure indiquée sur les graphiques ci-contre* : une partie asymptotique à l'axe des températures correspondant à de faibles quantités d'oxydation totale, souvent non décelables directement, mais mises en évidence par augmentation de la durée de contact ; puis, la courbe monte très rapidement et enfin on note un ralentissement au moment où la concentration d'oxygène diminue. La courbe termine asymptotiquement à l'axe des 100 o/o. La courbe d'oxydation partielle a en général une forme différente ; elle monte plus lentement au début, puis ensuite très rapidement, la concavité tournée vers l'axe des pourcentages d'oxygène. Cette courbe présente un maximum déter-

miné seulement par le manque d'oxygène dû à la combustion totale importante.

Les deux courbes sont placées indifféremment l'une par rapport à l'autre. Il ne semble pas exister de relation entre elles.

Certains oxydes tels V_2O_5 , WO_3 , donnent un maximum d'oxydation partielle élevé. Bien entendu, en faisant varier les différents facteurs nous pouvons, pour d'autres oxydes, obtenir des résultats analogues. Il ne faut pas oublier que ces graphiques correspondent à des conditions bien déterminées.

Remarque. — Comme nous l'avons vu, la courbe d'oxydation totale peut, pour certains oxydes, tels que Fe_2O_3 , être décalée de 20° et même 30° . Cette anomalie est due aux caprices de fonctionnement du catalyseur. Pour la majeure partie des oxydes, la courbe d'oxydation totale est immuable.

Activité de divers oxydes.

OXYDE DE VANADIUM. — Les essais ont été effectués avec de l'anhydride vanadique fondu puis pulvérisé. Comme il a déjà été mentionné par de nombreux auteurs, l'anhydride vanadique est l'un des oxydes les plus actifs en ce qui concerne l'oxydation partielle.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Températures	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
—	—	—
275°	0	20
325°	0	32
360°	25	42
390°	52	22
410°	94	6

Ces déterminations ont été faites en étudiant soigneusement l'activité en fonction du temps et en éliminant les causes d'erreurs provenant des transformations chimiques de l'oxyde. En effet, l'oxyde V_2O_3 se réduit quand il ne reste plus d'oxygène dans le mélange gazeux. L'oxyde réduit, ramené aux températures de l'ordre de 200° se réoxyde à nouveau en V_2O_5 avec une activité différente par suite des modifications physiques survenues à la suite de ces réactions. Ces modifications sont étudiées d'autre part.

OXYDE TUNGSTIQUE. — L'anhydride tungstique calciné à 450° ou non est aussi très actif au point de vue de l'oxydation partielle. Même remarque que pour l'anhydride vanadique. Il se réduit sous l'action de l'atmosphère réductrice lorsque tout l'oxygène a disparu. Par refroidissement, la réoxydation se produit.

OXYDE MOLYBDIQUE. — Des essais effectués sur des oxydes préparés de façons très différentes m'ont donné des résultats analogues dans presque tous les cas.

ALUMINE. — L'alumine préparée par précipitation et ensuite calcinée à 450° se montre très active. A 450° l'oxydation totale est complète.

L'alumine ne semble donc pas indiquée, si elle est préparée dans ces conditions pour être employée comme support.

Catalyseur Al_2O_3 .

	O. totale o/o	O. partielle o/o
	—	—
200°	0	0
260°	0	2
320°	24	20
380°	55	30
440°	95	0

OXYDE DE CHROME. — L'oxyde de chrome a été préparé par précipitation, puis calcination. Son activité est sensiblement constante quelle que soit sa température de calcination. Les résultats sont analogues à ceux que l'on a obtenus avec l'alumine. Dans les deux cas, on constate la présence de petites quantités de produits d'oxydation partielle autres que l'aldéhyde et l'acide benzoïque.

OXYDE DE THORIUM. — L'oxyde de thorium de voie humide donne sensiblement les mêmes résultats, quelle que soit sa température de calcination de 450° à 900° .

On voit d'après le graphique que vraisemblablement une diminution du débit ou une augmentation de la surface du catalyseur permettrait entre 250° et 325° une augmentation importante des produits d'oxydation partielle sans augmentation corrélative d'oxydation totale. L'oxyde provenant de la calcination du nitrate de thorium à basse température semble beaucoup plus actif.

ZIRCON. — L'oxydation totale, comme pour la thorine, atteint 10 o/o aux environs de 350° ; l'oxydation partielle de même. La courbe d'oxydation partielle croît encore lentement à cette température.

OXYDE CÉRIQUE. — Son activité varie énormément suivant son origine et sa pureté. Certains oxydes sont très actifs pour l'oxydation totale dès 200° . L'oxyde provenant de la calcination du nitrate de cérium « pur Poulenc » est par contre très peu actif. L'oxydation totale ne commence qu'à 350° et l'oxydation partielle reste toujours très faible.

OXYDES DE LANTHANE ET D'YTTRIUM. — Provenant de la calcination des oxalates à 900° ils sont peu actifs en ce qui concerne l'oxydation partielle; la courbe a un coefficient angulaire encore très faible à 400° . Pour La_2O_3 l'oxydation totale est de 10 o/o à 325° ; pour Y_2O_3 l'oxydation totale n'atteint 10 o/o qu'à 425° .

OXYDES DE NÉODYME ET DE SAMARIUM. — Dès 325° ces deux oxydes donnent une oxydation totale de 10 o/o. Les courbes d'oxydation partielle montent rapidement à partir de 300° pour Sm^2O^3 et de 270° pour Nd^2O^3 pour 30 à 50 o/o de l'oxygène total vers 375°.

PEROXYDE DE PRASÉODYME. — L'oxyde noir de praséodyme est inerte jusqu'à 350°. L'oxydation partielle reste toujours négligeable.

GLUCINE. — Préparée par voie humide et calcination à 450°. L'oxydation totale se produit rapidement à partir de 410°. L'oxydation partielle qui monte très vite à partir de la même température atteint bientôt son maximum par suite de manque d'oxygène lequel est consommé par la production de gaz carbonique et d'eau.

MAGNÉSIE. — La magnésie est encore moins active que la glucine. A 400° on a 10 o/o d'oxydation totale. L'oxydation partielle reste assez faible (voir le graphique, p. 32).

OXYDES DE ZINC, CADMIUM ET PLOMB. — Leur activité est du même ordre de grandeur que celles de la magnésie et de la glucine. ZnO a été préparé par voie sèche, CdO de même. Le massicot a été obtenu par calcination du nitrate à 900°.

	ZnO		CdO		PbO	
	Totale	Partielle	Totale	Partielle	Totale	Partielle
350°	0	4	0	0	0	0
400°	0	9	15	2	25	0
425°	11	11	32	5	45	2
475°	65	12	65	12	80	20

OXYDE DE MANGANÈSE. — Préparée par voie humide et calciné à 450° à l'air. Il se met en équilibre avec la phase gazeuse en absorbant ou en cédant de l'oxygène suivant la

température. Dès 250° , 15 o/o d'oxydation totale. L'oxydation partielle ne croît d'une façon importante qu'à partir de 300° pour atteindre rapidement son maximum.

OXYDE DE FER. — Fe_2O_3 préparé par précipitation puis calcination à 450° est beaucoup plus actif que l'oxyde préparé par voie sèche. L'oxydation partielle, quoique faible, commence déjà à 175° . La variation de durée de contact peut permettre une augmentation importante de la proportion de produits d'oxydation partielle.

OXYDE D'URANIUM. — Les essais nombreux, effectués sur cet oxyde ont montré qu'à chaque température un équilibre s'établit au bout d'un certain temps entre un mélange d'oxydes et la phase gazeuse, ce qui nécessite l'étude de la réaction en fonction du temps.

OXYDES NIOBIQUE ET TANTALIQUE. — Calcines au préalable à 900° . L'oxydation totale atteint 5 o/o à 350 - 375° . L'oxydation partielle monte assez rapidement à partir de 300° . Elle atteint environ 30 o/o de l'oxygène envoyé dans l'appareil à 450° .

OXYDE DE TITANE. — Préparé par voie humide et calciné à 450° . Dès 250° l'oxydation totale atteint 20 o/o, l'oxydation partielle 5 o/o. Celle-ci atteint rapidement son maximum vers 300° .

BIOXYDE D'ÉTAIN. — SnO_2 calciné à 900° . L'oxydation totale croît à partir de 325° . L'oxydation partielle est faible.

OXYDES DE CUIVRE. — Avec Cu_2O et CuO résultats analogues après équilibre avec la phase gazeuse. Il y a facilement réduction de l'oxyde avec production de cuivre réduit. L'oxydation totale croît lentement à partir de 225° : 10 o/o à 250° , 100 o/o à 450° . L'oxydation partielle croît lentement à partir de 200° .

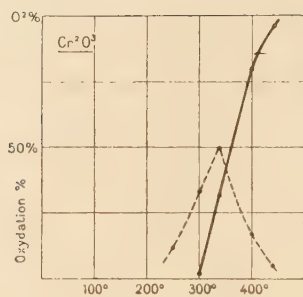


Fig. 5.

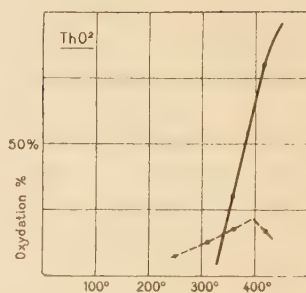


Fig. 6.

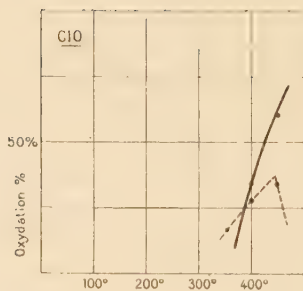


Fig. 7.

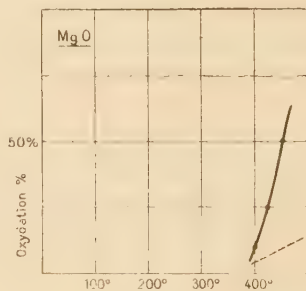


Fig. 8.

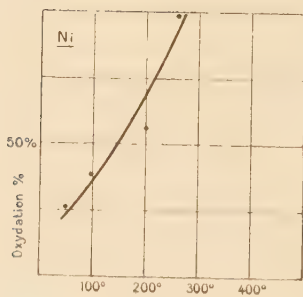


Fig. 9.

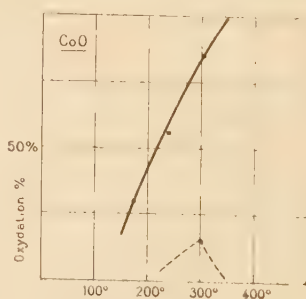


Fig. 10.

OXYDE DE COBALT. — Préparé par voie humide par précipitation du sulfate. C'est un des oxydes les plus actifs pour la combustion totale ainsi que le montre le graphique page 32. L'oxyde se réduit au cours de la réaction.

OXYDE DE NICKEL. — L'oxyde préparé par voie humide et calcination consécutive à l'air à 450° est très actif. Dès 200° il donne déjà 10 o/o d'oxydation totale. Il est comparable à l'oxyde de cobalt. Il se réduit très facilement et le nickel réduit a une activité très grande décelable dès la température ordinaire (voir le graphique, p. 32):

PALLADIUM. — Le catalyseur était constitué par une lame de 10 cm. environ de surface. Dès 225° l'oxydation totale atteint 20 o/o; elle est complète à 300° . L'oxydation partielle monte rapidement à partir de 225° et atteint son maximum par suite du manque d'oxygène à 275° .

Oxyde de thallium. — Oxyde thallique préparé par voie humide et calciné à 450° . L'oxydation totale est rapidement croissante à partir de 225° . L'oxydation partielle ne dépasse pas 4 o/o.

Oxyde de tellure. — TeO^2 commence seulement au-dessus de 400° à donner un peu de gaz carbonique.

Anhydride borique. — L'anhydride borique est le seul oxyde essayé qui soit inerte jusqu'à 450° .

SILICE. — Préparée par calcination à 450° de gel de silice. Elle commence à agir à 400° , à 450° l'oxydation totale atteint 18 o/o.

Oxyde d'antimoine. — Sb^2O^3 commence à oxyder lentement à partir de 350° en oxydation totale et à 375° en oxydation partielle.

Acide chromique. — Se décompose à 220° en Cr^2O^3 et oxygène dont une partie seulement oxyde le toluène en gaz carbonique et eau.

Oxyde de bismuth. — Préparé par décomposition du sous-nitrate. Calciné à 900° . L'oxydation totale commence à 375° et monte rapidement. Oxydation partielle assez importante avant cette température. L'oxyde se réduit pendant la catalyse.

MÉTAUX RÉDUITS. — Un grand nombre de ces oxydes peuvent être réduits facilement. Les métaux réduits Ni, Co, Cu, etc... ont une activité très grande à basse température ne donnant en général que des produits d'oxydation totale quelles que soient les conditions. C'est ainsi que le Ni, qui semble le plus actif, agit dès la température ordinaire (voir le graphique, p. 32).

Influence du mode de préparation du catalyseur.

Des essais nombreux ont été effectués sur les oxydes de thorium, de zinc, de chrome, de cobalt, de cérium, l'anhydride tungstique et l'anhydride molybdique.

L'oxyde de thorium préparé par précipitation puis chauffé à 450° possède la même activité que le même oxyde calciné plusieurs heures à 900° . Avec Cr^2O^3 mêmes résultats. L'oxyde de chrome préparé par voie humide et calciné à 450° a sensiblement la même activité que le même corps calciné à 1.000° malgré les polymérisations que cette calcination entraîne.

Des essais effectués sur l'anhydride molybdique cristallisé par fusion, sublimé, ou calciné du molybdate d'ammonium, ou même de l'anhydride molybdique en partie réduit en oxyde bleu donnent des résultats comparables. Au contraire, l'acide impur préparé par voie humide est un catalyseur plus actif.

Dans d'autres cas, tels celui de l'oxyde de fer de voie humide, desséché à basse température, l'activité est beaucoup plus grande que pour les oxydes correspondants préparés par voie sèche.

Essais sur l'anhydride vanadique. — L'influence du mode de préparation sur l'activité de l'anhydride vanadique a été étudiée plus complètement. Nous avons comparé les résultats donnés par les catalyseurs suivants : 1° V^2O^5 fondu puis cristallisé et pulvérisé ; 2° V^2O^5 provenant de la calcination de VO^3 Am en présence d'air au-dessous de 500^0 ; 3° V^2O^5 impur précipité du métavanadate de sodium par l'acide nitrique ; 4° V^2O^5 en grains réduit et réoxydé plusieurs fois. Cette dernière opération ayant pour but de déterminer si l'on n'obtiendrait pas ainsi en modifiant la surface du catalyseur une variation de son activité. Ces oxydes donnent des résultats comparables, sauf V^2O^5 du vanadate d'ammonium qui possède une activité un peu plus grande. On constate pour l'oxyde réduit réoxydé une grosse activité au début, puis elle retombe et se stabilise, cette activité stabilisée est analogue à celle des autres catalyseurs décrits précédemment.

En ce qui concerne l'anhydride tungstique, la qualité du catalyseur varie légèrement avec le mode de préparation ; le produit « pur Poulenc » est moins actif que l'anhydride impur provenant de la précipitation du tungstate de sodium par l'acide nitrique et calcination consécutive à 450^0 .

Pour d'autres oxydes, parfois très actifs, comme l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cérium, l'activité varie considérablement avec le mode de préparation : ainsi l'oxyde cérique de voie humide donne une oxydation totale importante dès 200^0 ; l'oxyde obtenu par calcination de l'oxalate de cérium pur est inerte jusque vers 400^0 .

RÉSUMÉ. — *En résumé* il paraît difficile de fixer une règle générale. On peut seulement dire que le mode de préparation du catalyseur peut avoir une influence considérable sur son activité. Un catalyseur ne peut donc être défini seulement par sa constitution chimique, il est nécessaire d'y joindre le mode de préparation.

Dilution de la substance active.

ESSAIS SUR LE PLATINE. — Des essais ont été effectués sur le platine provenant de la décomposition du chloroplatinate d'ammonium. Nous avons déjà vu qu'avec ce catalyseur, seule l'oxydation totale a lieu (tableau et graphique X, p. 23). J'ai essayé de déterminer si la dilution du platine dans une masse inerte ne pourrait avoir pour effet soit de retarder l'oxydation totale, soit de faire apparaître des produits intermédiaires d'oxydation partielle.

La difficulté consiste à diluer le catalyseur d'une façon homogène. Ce résultat a été obtenu de la façon suivante : De la silice pure et sèche est imprégnée d'une solution de chlorure de platine, puis le tout a été plongé dans une solution ammoniacale. Dans ces conditions le chloroplatinate d'ammonium imprègne toute la masse. Le mélange est ensuite séché lentement puis calciné pour décomposition du chloroplatinate d'ammonium. On obtient ainsi une poudre grise. Quatre catalyseurs ainsi préparés ont été essayés ; les quantités de platine dans une même masse de ces catalyseurs étant comme les nombres 1, 2, 4, 8. Les résultats sont portés sur le tableau suivant : Le catalyseur I est préparé à partir des quantités suivantes : 30 g. de silice soit environ 80 cm³ ; 50 cm³ de chlorure de platine à 100 g. au litre. Le catalyseur II : même quantité de silice ; 50 cm³ de chlorure de platine à 50 g. au litre. Catalyseur III : même quantité de silice ; même volume de chlorure de platine à 25 g. au litre. Catalyseur IV : même quantité de silice ; même volume de solution platinique à 12 g. 5 au litre.

Températures	Oxydation totale o/o				Oxydation partielle nulle dans tous les cas
	I	II	III	IV	
200°	4	0	0	0	
250°	20	14	8	0	
300°	36	30	19	0	
350°	55	50	30	10	
400°	70	60	40	25	

Remarque. — Un essai à blanc, en employant la silice pure et sèche qui a servi à préparer ces catalyseurs montre qu'il ne se produit dans ces conditions aucune catalyse d'oxydation.

RÉSUMÉ. — On constate d'après ces résultats que la dilution du catalyseur diminue la production des produits d'oxydation totale. Mais dans aucun cas ce ralentissement ne permet d'apercevoir l'apparition de produits d'oxydation partielle. On n'observe dans ce cas aucune modification dans la nature et les proportions des produits formés.

DILUTION DE L'OXYDE DE CHROME. — Des essais de dilution de la substance catalytique ont été essayés sur Cr_2O_3 . Cr_2O_3 se dissout dans le borax fondu. On obtient ainsi un verre homogène d'une belle couleur verte qui est ensuite pulvérisé finement. Les essais effectués sur des catalyseurs ainsi préparés ont confirmé ce que nous venons de voir pour le platine.

Modifications chimiques du catalyseur.

Dans la plupart des cas, l'oxyde catalytique ne se réduit qu'au moment où la combustion totale ayant consommé tout l'oxygène, le toluène restant provoque cette réduction. Parfois, pourtant, le degré d'oxydation du catalyseur varie avec la température. C'est ce qui peut être mis en évidence dans les résultats de l'analyse des gaz : les quantités de gaz carbonique formé et d'oxygène restant sont incompatibles avec la quantité d'oxygène introduite par l'air ; l'oxyde a fourni lui-même de l'oxygène. Par exemple, avec V_2O_5 la réduction a lieu, dans les conditions habituelles vers 400° . Dans tous les cas où l'oxyde est réductible, il est nécessaire de faire à chaque température, une série de déterminations en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un résultat constant. Résultat qui

n'est obtenu que quand la composition de l'oxyde est devenue fixe.

Ces phénomènes ont été observés sur de nombreux oxydes, en particulier sur les oxydes d'uranium pour lesquels il y a modification chimique du catalyseur à chaque température (mélange de U^3O^8 et de UO^2).

VIE DES CATALYSEURS

L'activité d'un catalyseur donné varie en fonction du temps. Nous avons pu remarquer avec différents oxydes, les phénomènes suivants : pendant une première période, en général assez courte, le catalyseur fonctionne avec une très grande activité. C'est ce que nous avons constaté avec l'anhydride vanadique réduit réoxydé. Avec l'oxyde d'uranium U^3O^8 , on obtient une oxydation totale de 15 à 20 o/o pendant 10 à

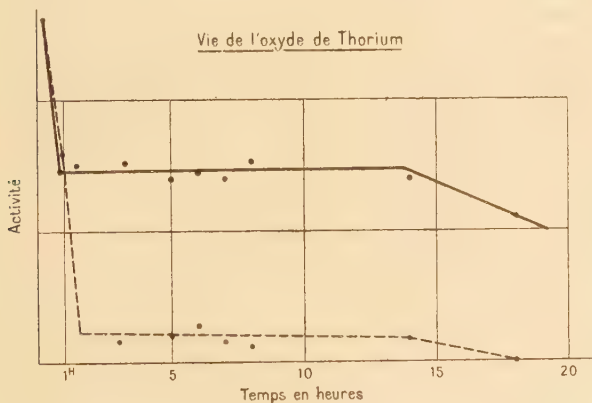


Fig. 11.

20 minutes, puis cette activité cesse et ne reprend que 100° plus haut. Ensuite, le catalyseur possède en général une activité remarquablement constante pendant une période pouvant s'étendre de quelques heures à 4 ou 5 jours. Par la suite, l'activité de l'oxyde décroît peu à peu pour devenir enfin pratiquement nulle.

Exemple : Vie de l'oxyde de thorium. — L'oxyde de thorium provenant de la calcination du nitrate montre d'une façon très nette ces phénomènes ainsi que nous le voyons sur le tableau et le graphique ci-contre.

*Oxyde de thorium calciné du nitrate.
Conditions expérimentales habituelles.*

Températures	O. totale o/o	O. partielle o/o	Temps
185°	22	22	15 min.
210°	0	16	40 »
260°	21	10	60 »
310°	73	12	80 »
360°	78	0	110 »
410°	100	0	130 »
310°	76	8	200 »
310°	70	10	300 »
310°	72	14	350 »
310°	70	8	420 »
310°	76	6	450 »
310°	70	8	14 heures
310°	55	0	18 »

CATALYSEURS MIXTES

J'ai effectué des essais nombreux, soit sur des mélanges d'oxydes afin de mettre en évidence une action promotrice possible, soit sur des composés afin de rechercher quelle relation peut exister entre l'activité du composé et celle de ses constituants. J'ai également essayé la plupart des catalyseurs mixtes déjà décrits dans la littérature comme particulièrement actifs. Parmi un grand nombre de résultats, voici ceux qui sont les plus caractéristiques.

Oxyde stannique, oxyde de chrome.

Le but de mes essais a été de voir comment pouvait varier l'activité du mélange des oxydes de chrome et d'étain en fonction de la teneur en chacun des constituants, l'oxyde de chrome étant un oxyde très actif, l'oxyde stannique étant un oxyde très peu actif.

Les différents mélanges sont préparés de la façon suivante : les solutions de chlorure stannique hydraté pur et de chlorure de chrome pur sont mélangées en proportions connues et le mélange est versé dans une solution ammoniacale chaude. Le précipité filtré, lavé, est ensuite calciné à 450° . On constate que l'activité des mélanges reste intermédiaire entre l'activité de SnO^2 et celle de Cr^2O^3 . C'est le résultat qui a été obtenu en général pour tous les mélanges effectués. J'ai étudié, en particulier, les catalyseurs mixtes utilisés dans d'autres oxydations ($\text{ThO}^2 - \text{CO}^2$; $\text{Fe}^2\text{O}^3 - \text{Bi}^2\text{O}^3$). Dans aucun cas, je n'ai mis en évidence d'action promotrice.

Composés de l'acide vanadique.

Des essais ont été effectués sur les composés suivants :

1^o Métavanadate de soude. — Il est presque complètement inerte.

2^o Tétravanadate de sodium. — Il agit comme de l'acide vanadique, dilué dans VO^3Na .

D'autres composés essayés sont inertes comme VO^3Na par exemple le vanadate de plomb.

D'autres comme le vanadate d'argent sont très actifs.

Composés particulièrement actifs.

VANADATE D'ÉTAIN. — Il est préparé de la façon suivante : une solution de chlorure stannique pur, dans l'eau est ajoutée à une solution de métavanadate de soude à l'ébullition. Il se forme dans ces conditions un précipité blanc qui lavé, séché, puis calciné à 450° donne un composé de couleur orangée. Suivant les proportions de chlorure stannique et de vanadate de soude on obtient des précipités de compositions différentes. Le plus actif est préparé ainsi : métavanadate de soude « pur Poulenc » 5 g./50 cm^3 ; chlorure stannique hydraté « pur Poulenc » 10 g./100 cm^3 . Le catalyseur ainsi obtenu est très actif à basse température mais il donne des quantités importantes de combustion totale.

MOLYBDATE DE CHROME. — Le molybdate de chrome utilisé est préparé de la façon suivante : une solution de 100 g. de molybdate de sodium Poulenc est ajoutée à 133 cm^3 de chlorure de chrome pur à 30° B. Un précipité vert se produit. Après quelques heures de contact le précipité est essoré puis lavé, séché et calciné à 450° . On obtient ainsi un catalyseur très favorable à la préparation des produits d'oxydation partielle.

N. Les proportions indiquées précédemment sont les meilleures pour obtenir un bon catalyseur. Elles correspondent au maximum de précipité pour une solution de molybdate de sodium donnée. Un excès de chlorure de chrome amènerait la dissolution d'une partie du précipité.

TUNGSTATE D'ÉTAÏN. -- Différents mélanges et combinaisons de WO_3 et SnO_2 ont été préparés en précipitant par l'ammoniaque ou par un acide le mélange de deux solutions de tungstate de sodium et chlorure stannique. Les mélanges ainsi obtenus ne semblent pas homogènes car ils ne donnent pas des résultats constants. Un seul parmi eux est intéressant, c'est le composé obtenu par précipitation d'une solution de tungstate de soude WO_4Na^2 par une solution de chlorure stannique. Ce catalyseur bien défini est plus actif que ses constituants pour l'oxydation partielle.

ACIDE MOLYBDIQUE. OXYDE D'URANIUM. -- Différents mélanges d'oxydes d'uranium et de molybdène ont été préparés en vue de reproduire un catalyseur particulièrement actif décrit dans la littérature. Le meilleur catalyseur que nous ayons obtenu est préparé par précipitation à partir des solutions suivantes : 25 g. molybdate de sodium dans 250 cm^3 d'eau ; 150 g. nitrate d'uranyle dans 750 cm^3 d'eau ; de l'ammoniaque en excès est ajoutée au mélange.

Températures	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
200°	0	0
250°	0	2
300°	0	30
340°	50	30
390°	78	6

Le précipité obtenu en mélangeant des volumes égaux des solutions précédentes donne un catalyseur parfaitement inerte aux températures habituellement utilisées.

Tungstate de nickel. — Préparé par précipitation à partir des solutions de tungstate de sodium et de sulfate de nickel. C'est un bon catalyseur. Il possède l'activité de WO_3 pour l'oxydation partielle et l'oxydation totale est retardée.

RÉSUMÉ. — Il semble bien difficile d'établir une règle permettant de prévoir l'activité d'un mélange ou d'un composé d'après ses constituants d'autant plus que l'état physique du catalyseur joue un grand rôle dans son activité.

Pourtant des essais effectués on peut tirer quelques indications qui peuvent nous guider : 1° Il est très difficile de réaliser des mélanges parfaitement homogènes ayant donc une activité déterminée. Nous avons pu en préparer avec l'oxyde stannique et l'oxyde de chrome. Ces mélanges ont suivant les proportions des constituants, des activités variables intermédiaires entre les activités des deux oxydes. D'autres au contraire, tels ceux des oxydes de molybdène et d'uranium, peuvent présenter une activité très différente de celle des constituants. Mais alors intervient un composé. Dans aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence un effet promoteur sur des mélanges d'oxydes.

2° Parmi les composés essayés certains sont inertes quelle que soit l'activité de leurs constituants : alun de chrome, vanadate de plomb, tungstate de manganèse. D'autres sont inertes jusqu'à une certaine température à partir de laquelle il y a modification chimique du catalyseur : molybdate de cuivre, tungstate de cuivre. D'autres enfin ont une activité bien plus grande que celle de chacun de leurs constituants. C'est le cas d'un certain nombre de catalyseurs formés d'un oxyde très actif et d'un oxyde inerte : tungstate d'étain, vanadate d'étain, molybdate de chrome, molybdate d'uranium, etc... Nous avons pu découvrir parmi ces composés des catalyseurs suffisamment actifs pour améliorer la préparation des produits d'oxydation partielle.

3° La combinaison des deux oxydes actifs peut donner un

catalyseur actif : tungstate de nickel, ou parfaitement inerte : tungstate de manganèse. Les composés très stables sont très souvent inertes.

ESSAI DE L'ACTIVITÉ D'UN CATALYSEUR PAR UNE MÉTHODE STATIQUE

Nous avons constaté que les courbes d'oxydation partielle d'une part, les courbes d'oxydation totale d'autre part, ont, en général, une forme constante. Il suffit donc, en principe, de connaître les pourcentages d'oxydation partielle et d'oxydation totale à une température donnée, dans des conditions déterminées, pour avoir déjà une idée de l'activité d'un catalyseur. C'est ce que permet très facilement la méthode statique que j'ai utilisée pour déterminer très rapidement l'activité de quelques catalyseurs. Dans cette méthode, le catalyseur (sous un volume de $1/2 \text{ cm}^3$) est placé dans un tube de verre fermé de 50 cm^3 de capacité. Le toluène — 200 mg. environ — est placé dans une petite ampoule en verre mince que l'on introduit dans le tube. Le tube de verre est scellé et suspendu dans une enceinte à température constante. Un dispositif qui convient très bien consiste à suspendre le tube scellé dans la vapeur d'un liquide bouillant. Nous avons utilisé dans ce but les corps suivants :

Camphène . . .	164°	Aniline. . .	184°	Orthotoluidine. . .	200°
Diéthylniline . .	215°	Thymol. . .	230°		

Le tube scellé prend ainsi très rapidement la température de la vapeur (différence avec l'intérieur d'une enceinte à air chaud, four électrique, etc.). C'est ce que l'on peut constater par la vaporisation d'un corps convenable placé à l'intérieur. L'opération terminée, le tube scellé est porté sur la cuve à mercure. La pointe étant brisée sous le mercure, le gaz résiduaire est alors transvasé et analysé comme dans la

méthode précédente et les résultats sont déduits de la même façon. Dans ces conditions, on peut multiplier facilement les essais en fonction du temps et de la température et être rapidement fixé sur l'activité d'un catalyseur donné. Par cette méthode plusieurs dizaines de catalyseurs ont été essayés. Quelques-uns se sont montrés particulièrement actifs.

N. Quelques précautions sont nécessaires si l'on veut éviter la discordance des résultats : 1° Le catalyseur doit être essayé

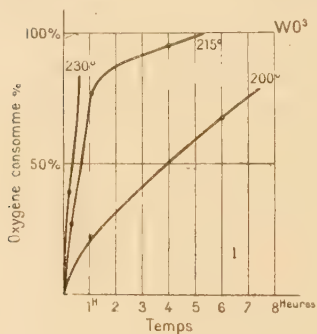


Fig. 12.

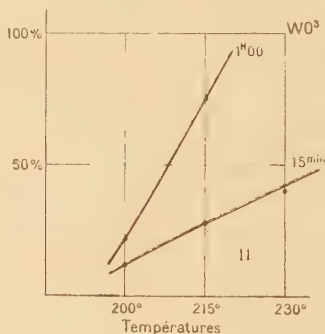


Fig. 13.

au préalable pendant quelques minutes pour détruire la suractivité temporaire que prennent au début certains catalyseurs comme Cr_2O_3 , ThO_2 2° Le catalyseur ne doit être ni réductible ni oxydable dans les conditions des essais.

ACTIVITÉ DE WO_3 . — C'est ainsi que l'activité de WO_3 a été étudiée en fonction du temps à différentes températures (graphique I). Le graphique II représente la variation de la vitesse de combustion partielle en fonction de la température.

Conditions expérimentales : WO_3 , 1 cm³; Toluène, 200 mg.; vol., 50 cm³.

Au moins jusqu'à 230° l'anhydride tungstique produit l'oxydation partielle sans oxydation totale appréciable. Ceci fait de WO_3 un bon catalyseur pour la préparation des produits d'oxydation partielle.

I. — OXYDATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE

L'appareil qui permet cette étude est analogue à celui que j'ai utilisé pour l'oxydation du toluène. Le carburateur est constitué par un tube barboteur contenant de l'alcool benzylique chauffé par un bain d'huile. Le tube de dégagement très court doit déboucher directement dans le tube de catalyse afin d'éviter les condensations.

Pour connaître la teneur des mélanges d'air et d'alcool benzylique ainsi préparés un étalonnage préalable est nécessaire. Dans notre cas les résultats étaient les suivants : Pour une température de saturation de 114° , 1 litre d'air entraînait 200 mg. d'alcool benzylique ; à 133° , 500 mg. ; à 155° , 1.000 mg.

SANS CATALYSEUR. — Un essai à blanc a été effectué dans les conditions suivantes. Le mélange gazeux correspondant à 250 mg. de benzylol par litre d'air passait avec un débit de $50 \text{ cm}^3/\text{minute}$ dans un tube de silice de 40 cm. de long et 25 mm. de diamètre.

Les résultats ont été les suivants :

Températures	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
270°	0	0
310°	0	6
350°	7	15

Il résiste bien mieux à l'oxydation que l'aldéhyde benzoïque.

Les résultats avec quelques catalyseurs sont les suivants :

Platine. — 500 mg. d'alcool par litre d'air.

	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
170°	33	0
240°	48	0

Aucune oxydation partielle ne se produit.

Anhydride tungstique.

	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
210°	0	10
285°	0	50
350°	26	74

L'anhydride tungstique favorise l'oxydation partielle.

II. — OXYDATION DU BENZALDÉHYDE

L'appareil est le même que celui de l'oxydation catalytique du toluène. Le thermostat du carburateur est constitué par un bain d'huile.

Un étalonnage préalable nous a permis de déterminer la composition des mélanges d'air et de benzaldéhyde en fonction de la température du carburateur soit : 90°, 250 mg. par litre d'air ; 105°, 500 mg. ; 130°, 1 000 mg.

Le benzaldéhyde employé était exempt d'acide benzoïque. Une trace d'hydroquinone empêchait son oxydation dans le carburateur. Les catalyseurs essayés sont les suivants : mousse de platine, anhydride tungstique.

Sans catalyseur. — Un essai préalable a été effectué à blanc : dimensions du tube catalyseur : longueur 40 cm. ; diamètre 2 cm. 5. Débit 50 cm³ par minute

1° concentration : 1 000 mg. par litre d'air.

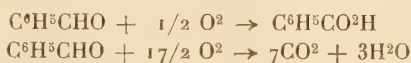
	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
175° . .	0	0
250° . .	50	50
300° . .	50	50

A partir de 200° des explosions se produisent.

2^o concentration : 250 mg. par litre d'air.

210 ^o	.	.	0	0
250 ^o	.	.	10	10
255 ^o	.	.	Explosions	

Dès 250^o des explosions se produisent dans le mélange, déterminant la disparition complète de l'oxygène d'après les réactions :



Il faut 17 fois plus d'oxygène pour oxyder une molécule de benzaldéhyde en oxydation totale qu'il n'en faut pour l'oxydation partielle. En conséquence, quand l'explosion se produit consommant 50 o/o d'oxygène en oxydation totale et 50 o/o en oxydation partielle, il y a 6 mg. de benzaldéhyde brûlés pour 100 mg. transformés en acide benzoïque. L'oxydation totale est donc faible.

Si on emploie un catalyseur, les réactions précédentes ont lieu à une température bien inférieure à celles auxquelles les oxydes sont actifs.

Avec le platine il y a combustion totale presque quantitative dès 200^o.

III. — OXYDATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

Pour étudier l'oxydation catalytique de l'acide benzoïque, l'appareil habituel légèrement modifié a été employé. Le carburateur est supprimé et remplacé par un dispositif permettant de préparer les mélanges convenables d'air et d'acide benzoïque.

Ce dispositif consiste en un tube chauffé électriquement renfermant une série de nacelles qui contiennent l'acide benzoïque. Une surface d'évaporation d'acide benzoïque de 25 cm² suffit pour les débits de l'ordre de 50 cm³ par minute.

L'air vient lécher la surface de l'acide benzoïque fondu et se charge de vapeurs. Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

A 140° un litre d'air entraîne 100 mg. d'acide benzoïque environ. A 160°, 250 mg. ; à 176°, 500 mg. ; à 195°, 1 000 mg.

Comme précédemment, l'analyse des gaz qui sortent du tube de catalyse nous permet de suivre l'oxydation. Un essai à blanc est effectué sur un mélange constitué par 500 mg. d'acide benzoïque par litre d'air. Le tube catalyseur a 40 cm. de long et 25 mm. de diamètre ; le débit gazeux est de 50 cm³ par minute. Dans ces conditions, on constate que jusqu'à 320° la réaction est presque nulle. A 360°, 3 à 4 o/o de l'oxygène sont utilisés en combustion totale. Aucune combustion partielle ne se produit.

Sur les divers catalyseurs essayés, WO³-Platine, l'oxydation partielle n'est pas notable jusqu'à 300°.

L'oxydation totale figure dans le tableau suivant :

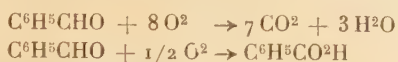
	WO ³	Pt
	—	—
200°.	0	37
250°.	0	52
300°.	0	100
350°.	45	100

IV. — RÉACTIONS D'OXYDATION DU TOLUÈNE

Les résultats précédents nous permettent les conclusions suivantes :

1° L'aldéhyde benzoïque dès 200°-250° se transforme presque quantitativement en acide benzoïque sans catalyseur. L'aldéhyde benzoïque ne sera donc qu'un composé intermédiaire éphémère qui ne pourra être isolé qu'aux faibles durées de contact ou avec une faible concentration d'oxygène. Certains catalyseurs, tels le platine, brûlent totalement le benzaldéhyde à 250° de même que le toluène. Ces catalyseurs ne

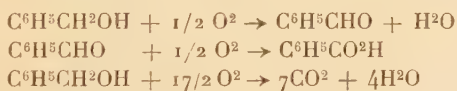
donnent pas d'oxydation partielle. L'oxydation du benzaldéhyde a lieu suivant deux réactions :



La première réaction s'effectue sans passer par la seconde puisqu'à ces températures l'acide benzoïque est pratiquement inoxydable.

2° L'acide benzoïque résiste complètement à l'oxydation partielle dans tous les cas essayés. Son oxydation totale se produit en général 100° à 200° plus haut que celle du benzaldéhyde.

3° L'alcool benzylique résiste à l'oxydation partielle beaucoup mieux que l'aldéhyde benzoïque. Son oxydation totale correspond à celles de l'acide benzoïque et du toluène. L'oxydation partielle semble donner très rapidement l'acide benzoïque ; à ces températures, le benzaldéhyde s'oxyde lui-même très rapidement. Les réactions possibles sont les suivantes :

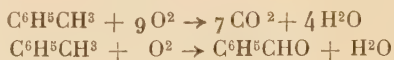


4° En ce qui concerne l'oxydation du toluène, certains auteurs ont donné l'explication suivante : l'aldéhyde et l'acide benzoïque sont des produits intermédiaires dans l'oxydation totale, lorsqu'ils apparaissent en quantité importante, la chaleur dégagée par leur formation détermine leur combustion complète. Or, nous avons constaté que les courbes d'oxydation totale et d'oxydation partielle ont l'une par rapport à l'autre, des positions différentes suivant les catalyseurs. L'explication précédente n'est donc pas valable.

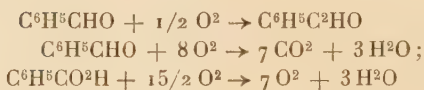
D'autre part on peut remarquer que certains catalyseurs déterminent la combustion totale sans qu'il soit possible de mettre en évidence aucune trace des produits d'oxydation partielle. On sait aussi que l'acide benzoïque s'oxyde totalement de la même façon que le toluène.

En résumé, il semble peu probable que l'acide benzoïque et le benzaldéhyde soient des produits intermédiaires dans l'oxydation complète du toluène.

Nous pouvons avoir les réactions :



et :



PRÉPARATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE ET DU BENZALDÉHYDE

ESSAIS AVEC WO_3 . — Parmi les nombreux catalyseurs qui sont favorables à cette préparation nous avons essayé l'anhydrique tungstique sur lequel des essais ont été effectués précédemment.

L'appareil utilisé est le suivant : compresseur, débitomètre approprié, carburateur constitué simplement par un ballon de Pyrex de deux litres contenant du toluène dans lequel l'air vient barboter. Le tube catalyseur est précédé d'un tube préchauffeur ayant pour but de chauffer la masse gazeuse à la température voulue avant qu'elle n'arrive sur le catalyseur. Le tube catalyseur a les dimensions suivantes : diamètre 4 cm., longueur 40 cm. La quantité de catalyseur est de 200 g. pour 300 cm³ de ponce en grains de 2 mm. de diamètre environ. Le tube se continue par un autre tube de même diamètre dans lequel l'acide benzoïque viendra cristalliser en aiguilles. Un tube de dégagement débouche dans un réfrigérant qui condense une autre partie des produits formés.

Dans ces conditions un essai préalable a donné les résultats suivants :

Températures	Débit	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
250°	30 cm ³ /min.	46	25
290°	30 »	50	50
300°	100 »	64	36
350°	30 »	100	0
350°	100 »	70	30
350°	500 »	65	35
400°	500 »	69	31
400°	1 000 »	55	45
400°	1 500 »	33	67

Ces résultats montrent d'après tout ce qui a été dit précédemment que les conditions à adopter peuvent être les suivantes :

I. Température : 375° ; conc. : 800 mg. par litre d'air ; débit : 1 300 cm³/min.

Ou bien :

II. Température : 275° ; conc. : 200 mg. par litre ; débit : 50 cm³/min.

Deux essais effectués dans les conditions I et II pendant plusieurs heures ont donné les résultats suivants :

I. Toluène vaporisé : 180 g. ; toluène condensé : 130 g. ; toluène non condensé : 30 g. ; benzaldéhyde : 10 g. ; acide benzoïque : 15 g. ; eau : 1 g. ; goudrons : 0 g. 2.

Soient les rendements suivants :

Rendement de transformation. . .	13,5 o/o	
Rendement en acide benzoïque . .	41	} o/o de toluène transformé
Rendement en benzaldéhyde . .	54	
Toluène perdu	5	

Production horaire :

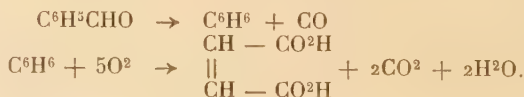
2 g. 5 de benzaldéhyde et 3 g. 75 d'acide benzoïque. Rendement 95 o/o du toluène transformé.

II. Toluène vaporisé : 7 g. 5 ; toluène condensé : 0 g. ; toluène non condensé : traces ; benzaldéhyde et acide benzoïque ; 5 g. 2 (dont 90 o/o d'acide) ; eau : 2 g. environ.

Soient les rendements suivants :

Rendement de transformation : 100 o/o ; rendement : 52 o/o ; toluène brûlé : 48 o/o ; production horaire : 0 g. 45.

N. L'eau de condensation est réductrice et acide. Elle contient de l'aldéhyde formique et de l'acide formique et de l'acide maléique d'après les réactions :



Le tout compté en CH²O et HCO²H par titrage à l'iode et

à la soude nous donne 0 g. 01 HCHO et 0 g. 02 HCO^2H environ.

Nous avons constaté au cours de l'opération que la chaleur dégagée était telle dans les conditions I qu'il existait une différence de plus de 100° entre le tube chauffant et le tube catalyseur. D'autre part, une augmentation légère de la température du tube chauffant détermine une rupture de l'équilibre et il devient nécessaire d'arrêter la réaction qui s'emballe avec combustion totale du carbure.

SÉPARATION DES PRODUITS FORMÉS. — L'acide benzoïque a cristallisé dans le tube de sortie de l'appareil. Une sublimation peut encore le purifier s'il est nécessaire. En général, on obtient un produit très pur dès la première fois même si le toluène est impur. Le liquide condensé est décanté. De la couche surnageante on sépare le benzaldéhyde du toluène non transformé.

Préparation du benzaldéhyde. — On obtient toujours à la fois benzaldéhyde et acide benzoïque. Si nous voulons améliorer la production de benzaldéhyde il faut diminuer la durée de contact car, même en l'absence de catalyseur le benzaldéhyde s'oxyde très rapidement en acide benzoïque et dans ces conditions le rendement de transformation diminue (comparer à ce sujet les résultats des essais I et II).

II. — OXYDATION CATALYTIQUE DE CORPS ORGANIQUES EN VAPEUR

Oxydation de composés voisins du toluène.

Mode opératoire. — La méthode que j'ai employée dans l'étude de l'oxydation catalytique du toluène est applicable aussi à d'autres oxydations en phase gazeuse. Dans la plupart des cas, en effet, on se heurte aux mêmes obstacles que dans le cas du toluène.

Si l'on dose les produits condensés de la réaction comme on l'a fait jusqu'ici pour étudier l'oxydation, on rencontre de nombreuses difficultés : 1^o Faible transformation dans la plupart des réactions d'oxydation catalytique en phase vapeur, d'où petites quantités de produits mises en jeu avec un appareillage de laboratoire. 2^o Difficulté de recueillir les produits formés ; une grande partie de ceux-ci passent à travers les dispositifs de condensation à l'état de brouillard ou de fumées. Un dispositif d'absorption (charbon actif, gel de silice, etc...) devient alors nécessaire. 3^o La réaction ne peut être suivie à chaque instant, comme cela est possible avec la méthode indirecte que j'ai appliquée au toluène. Or l'activité du catalyseur varie sous l'influence de nombreux facteurs.

En adoptant la méthode indirecte il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions si l'on veut comparer efficacement les résultats obtenus. En particulier, les catalyseurs doivent être rigoureusement définis quant à leur mode de préparation. Les concentrations doivent être telles

qu'aucun des corps réagissants, oxygène ou composé à oxyder, ne vienne à manquer. Les débits doivent être assez rapides pour que toute la surface du catalyseur fonctionne normalement. La température du catalyseur doit être définie et mesurée exactement. Le catalyseur doit rester semblable à lui-même.

Résultats généraux. — Dans presque tous les cas étudiés on obtient à la fois des produits d'oxydation partielle et les produits de combustion totale. L'influence de la durée de contact, de la surface du catalyseur, du mode de préparation du catalyseur, est sensiblement la même que dans le cas du toluène. De même, la concentration n'exerce, entre certaines limites, que peu d'influence sur la quantité de produits d'oxydation ; la durée de contact seule semble intervenir.

L'étude complète de l'oxydation de nombreuses substances organiques est facilitée, car ce qui a été constaté au sujet du toluène s'applique sensiblement dans la plupart des autres cas étudiés ici. Il me paraît inutile de revenir sur ces vérifications que j'ai effectuées au préalable sur un certain nombre de cas.

J'ai étudié les composés suivants : ortho- et paranitrotoluènes, ortho- et parachlorotoluènes, *o*-bromotoluène ; ortho-, méta- et para-xylènes, éthylbenzène, cumène, *p*-cymène.

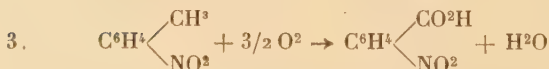
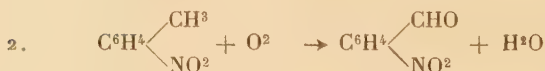
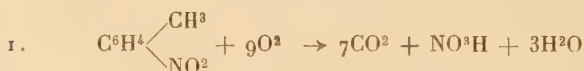
Nous ne décrivons pas à nouveau, pour chacun de ces corps, les précautions à prendre en ce qui concerne la composition des mélanges gazeux et les causes d'erreurs. Elles sont à peu près les mêmes que dans l'étude du toluène. L'appareillage reste celui utilisé précédemment avec quelques modifications suivant les cas étudiés : carburateur, débitomètre, tube de catalyse, dispositif de prises de gaz. Les essais ont porté sur des catalyseurs caractéristiques déjà étudiés avec le toluène : anhydride tungstique et anhydride vanadique tous deux très actifs, l'oxyde vanadique donnant un peu plus de combustion totale que l'oxyde tungstique ; le bioxyde d'étain beaucoup moins actif ; l'oxyde de chrome :

l'oxyde de cobalt agissant à basse température. Une étude préalable à blanc permet de déterminer la part de l'oxydation qui peut avoir lieu sans intervention d'aucun catalyseur.

Tous les essais qui vont suivre sont réalisés dans les conditions suivantes : Débit : 30 cm³/min ; catalyseur placé dans une nacelle de 6 cm² ; épaisseur du catalyseur 5 mm. ; la pression partielle du composé dans le mélange gazeux sera dans tous les cas d'environ 12 cm. de mercure.

A. — DERIVES DU TOLUÈNE

NITROTOLUÈNES. — Les réactions globales sont les suivantes :



Les quantités d'oxygène mises en jeu sont les mêmes que pour l'oxydation du toluène.

Paranitrotoluène. — Température du carburateur 140° soit une concentration de 1 000 mg. environ par litre d'air.

OXYDATION SANS CATALYSEUR. — Un essai à blanc nous montre qu'il se forme un peu de goudrons à partir de 350° par auto-oxydation du nitrotoluène.

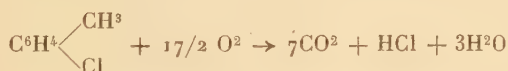
WO³. — Avec WO³ les résultats sont semblables à ceux que l'on obtient avec le toluène en présence d'un catalyseur identique provenant de la même préparation et dans les mêmes conditions.

WO ³	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o	Co ³ O ³	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
—	—	—	—	—	—
250 ⁰	0	traces	200 ⁰	0	0
300 ⁰	0	8	250 ⁰	4	10
370 ⁰	18	38	300 ⁰	80	20
			350 ⁰	100	—

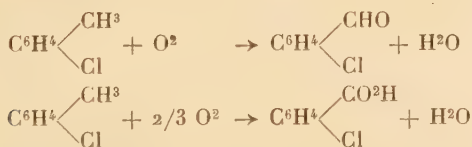
N. — Ces résultats sont entachés d'erreur à partir de 350⁰ par suite de la formation de goudrons et ne peuvent alors donner qu'une indication.

Orthonitrotoluène. — Température du carburateur 165⁰, soit une concentration voisine de 1 000 mg. par litre d'air. L'oxydation partielle et l'oxydation totale sont les mêmes à la précision de la méthode près, que pour le paranitrotoluène.

Orthochlorotoluène. — Les réactions globales sont les suivantes :



avec possibilité, suivant le catalyseur, d'oxydation de HCl.



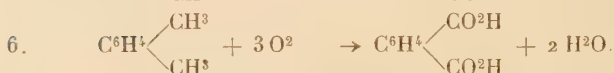
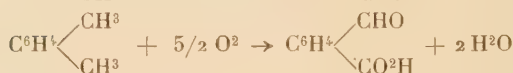
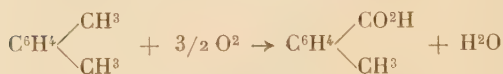
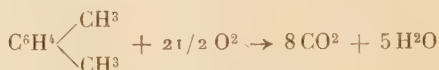
la combustion totale exige un peu moins d'oxygène que dans le cas du toluène $\text{O}^2/\text{CO}^2 = 1,21$.

Température du carburateur 100⁰, ce qui correspond à une concentration de 1 000 mg. de chlorotoluène par litre d'air environ. Avec les différents catalyseurs essayés, WO³, V²O⁵, MgO, Cr²O³, SnO², les résultats sont les mêmes que dans le cas du toluène (voir graphique, p. 62).

Parachlorotoluène et orthobromotoluène. — Les résultats sont les mêmes que pour les corps précédents.

B. — HOMOLOGUES DU TOLUÈNE

1. XYLÈNES. — Les réactions globales sont les suivantes :



Avec l'*o*-xylène la réaction (6) donne l'anhydride phtalique



ques traces d'acide benzoïque et d'acide maléique, mais les quantités en sont si faibles que nous n'en tiendrons pas compte dans le calcul.

Comme précédemment, nous réunirons en bloc tout l'oxygène qui est passé dans les oxydations partielles diverses dont la plus importante est celle qui donne le diacide.

O-XYLÈNE. — Température du carburateur 80° soit une concentration de 750 mg. par litre d'air.

Sans catalyseur. — Un peu d'oxydation à partir de 400°.

WO³

	Oxydation totale o/o	Oxydation partielle o/o
200°	0	0
250°	0	traces
300°	0	35
350°	22	55

voir le graphique correspondant, page 62. L'activité de l'anhydride tungstique vis-à-vis du xylène est la même que pour le toluène en ce qui concerne l'oxydation totale. Pour l'oxydation partielle, les températures auxquelles agit le catalyseur restent les mêmes, mais dans le cas du xylène la quantité d'oxygène dépensée est plus grande.

MÉTA- et PARA-XYLÈNES. — Température du carburateur 90° soit une concentration de 750 mg. environ par litre d'air.

Avec WO^3 les résultats sont analogues à ceux qui ont été obtenus avec l'orthoxylène.

Température du carburateur 100° .

CUMÈNE. — Parmi les composés formés j'ai trouvé l'aldéhyde hydratropique. Avec V^2O^5 , WO^3 , Cr^2O^3 , SnO^2 , MgO , l'oxydation totale est la même que dans les cas précédents avec chacun de ces catalyseurs; l'oxydation partielle est un peu plus grande que dans le cas du xylène (graphiques p. 62).

P-CYMÈNE. — Parmi les composés formés j'ai trouvé l'aldéhyde et l'acide paratoluiques, l'acide formique, l'acide téréphtalique. Il existe d'autres composés qui ne peuvent être identifiés qu'à la suite d'une préparation sur des quantités plus importantes.

Température du carburateur : 110° .

Sans catalyseur. — Oxydation partielle à partir de 400° .

WO^3 . — Les résultats figurent sur le graphique page 62. Nous constatons ici une oxydation totale légèrement supérieure à celle que l'on obtient avec les composés précédents. Il faut noter que cette légère différence peut être expliquée par la décomposition spontanée d'une partie des composés formés ce qui vient s'ajouter à l'action du catalyseur et fausser ainsi l'observation de l'oxydation catalytique. En ce

qui concerne l'oxydation partielle on constate qu'elle est très importante quoique se produisant aux mêmes températures que dans les cas du toluène et du xylène.

Les essais renouvelés avec Cr^2O^3 , SnO^2 , NiO , MgO , MoO^3 , confirment ces observations (graphique p. 62).

O-CRÉSOL ET O-TOLUIDINE. — Les résultats se rapprochent de ceux qu'on obtient avec le cumène et le cymène (se reporter aux graphiques p. 62).

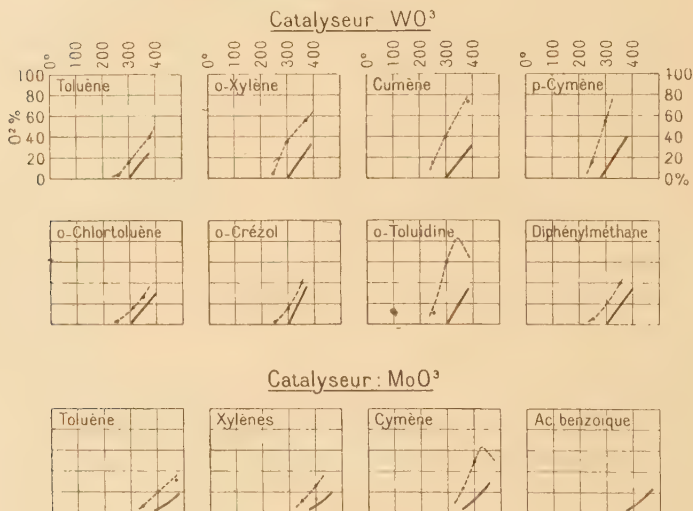
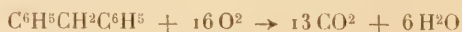


Fig. 14.

DIPHÉNYLMÉTHANE. — Température du carburateur : 175° .
Concentration : environ 1 250 mg. par litre d'air.

Sans catalyseur. — Légère oxydation partielle à partir de 400° .

Si on considère la réaction d'oxydation totale du diphénylméthane



on constate qu'il faut ici plus de deux fois plus d'oxygène

que dans le cas du toluène, pour brûler une molécule. Or, dans les deux cas, l'oxydation catalytique consomme la même quantité d'oxygène, ainsi que le montrent les essais effectués avec WO_3 , Cr_2O_3 , NiO , CoO . Ces résultats indiquent que le catalyseur fonctionne indépendamment de la substance à oxyder. L'oxydation partielle reste du même ordre de grandeur que celle du toluène aux mêmes températures avec un catalyseur donné; elle paraît cependant légèrement supérieure (voir les graphiques, p. 62).

La ressemblance d'action de WO_3 sur le toluène, le xylène, le cumène et le cymène ressort très manifestement de l'aspect des graphiques.

CONCLUSIONS. — En résumé, on constate que la concentration et le débit n'interviennent pas sensiblement sur les quantités de produits d'oxydation partielle et de combustion totale formées en un temps donné. Il semble donc que ce qui avait été remarqué au sujet du toluène se généralise: un catalyseur donné, porté à une température connue provoque dans un temps donné une combustion totale et une combustion partielle déterminées et indépendantes de la concentration et du débit.

On constate également, en ce qui concerne la combustion totale, que la quantité de CO_2 formé est indépendante de la substance à oxyder pour tous les composés voisins du toluène quelle que soit leur fonction et aussi quelles que soient leurs réactions d'oxydation.

L'oxydation partielle est, pour un catalyseur donné, sensiblement la même dans tous les cas; elle est plus grande en général si le composé a des chaînes latérales plus nombreuses et plus ramifiées.

OXYDATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES DIVERS

I. COMBUSTION TOTALE. — La règle établie précédemment sur des corps voisins du toluène : combustion totale constante quelles que soient la substance à oxyder, son débit et sa concentration paraît très importante de même que ses conséquences. J'ai effectué des essais sur des corps organiques divers afin de déterminer à quels composés elle s'applique.

Les catalyseurs employés ont été choisis aussi différents les uns des autres que possible : 1^o l'oxyde de nickel provenant de la calcination à 450° de l'hydroxyde pur ; 2^o la magnésie provenant du nitrate pur et l'anhydride molybdique de la calcination du molybdate d'ammonium peu actifs, l'une réductible, l'autre irréductible ; 3^o enfin, l'anhydride tungstique « pur Poulenc » moins actif que l'anhydride précipité des tungstates alcalins. Il agit notablement dès 300°. Tous ces catalyseurs ont été préparés en grande quantité de telle façon qu'une même préparation suffise à plusieurs expériences.

Conditions expérimentales : même appareillage que pour l'oxydation du toluène et de ses dérivés ; même dispositif de prise des gaz. Catalyseur placé dans une nacelle de porcelaine de surface 6 cm² et d'épaisseur 5 mm. Débit 30 cm³ d'air par minute. La concentration de la substance à oxyder est telle que sa pression partielle dans le mélange est d'environ 12 cm. de mercure. J'ai modifié la méthode d'investigation de la façon suivante : Le volume de CO² formé est mesuré puis ramené comme précédemment à un litre d'air entrant dans l'appareil. Même calcul en ce qui concerne l'oxygène

restant et la quantité d'oxygène disparu. La quantité d'oxygène disparu en combustion partielle ne peut être connue qu'approximativement en comparant la quantité d'oxygène consommé et la quantité de gaz carbonique formé. On n'a donc qu'une idée de l'ordre de grandeur de l'oxydation partielle, mais cette indication est tout de même précieuse quand on sait que cette oxydation partielle varie dans de très grandes proportions pour différents catalyseurs :

La nécessité dans laquelle nous nous sommes trouvé de préparer de nouvelles quantités de catalyseurs nous a obligé à essayer de nouveau un certain nombre de corps déjà étudiés : toluène, xylène, diphénylméthane. Nous avons étudié d'autre part le benzène, l'acide benzoïque, l'alcool benzylique, le naphthalène, l'heptane, l'alcool éthylique. Un essai sur chacune des substances à oxyder nous a donné les indications nécessaires sur leur oxydation en l'absence de tout catalyseur.

Toluène. — Carburateur : 54°. A blanc, aucune oxydation jusqu'à 450°.

Xylènes. — Carburateur : 80°. A blanc, aucune oxydation jusqu'à 400°.

Diphénylméthane. — Carburateur : 175°. Oxydation partielle à partir de 400°.

Acide benzoïque. — Carburateur : 180°. Oxydation totale appréciable déjà à 400°.

Benzylol. — Carburateur : 135°. Oxydation partielle importante dès 300°; oxydation totale appréciable dès 300°.

Naphtalène. — 140°.

Benzène. — 30°. Oxydations faibles jusqu'à 400°.

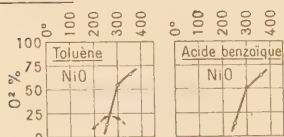
Heptane. — 45°. Oxydation partielle très importante ; à 300°, elle consomme tout l'oxygène. Oxydation totale faible à 300°; déjà importante à 350°. Présence de petites quantités d'oxyde de carbone.

Ethanol. — 40°. Oxydation partielle importante à 350°, oxydation totale commençante à 350°-400°.

Résultats. — Les résultats en ce qui concerne la combustion totale ont été calculés en centimètres cubes de gaz carbonique formé par heure. Ils sont portés sur le tableau ci-contre. Nous avons déjà vu qu'ils sont sensiblement indépendants du débit et de la concentration du corps à oxyder.

		Toluène	Xylène	Diphényl- méthane	Benzène	Naphtalène	Ethanol *	Alcool benzylique	Heptane	Acide benzoïque
<i>MgO</i>	350°	0	0	0	15	0	9	—	15	15
	400	90	90	54	70	30	45	75	39	90
	450	165	171	120	—	—	—	—	—	—
<i>NiO</i>	250	45	15	15	60	87	90	24	90	36
	300	165	54	195	190	120	—	90	—	168
	350	225	219	300	300	156	—	—	—	210
Ni réduit	250	174	144	90	175	252	185	114	—	159
<i>MoO³</i>	350	6	18	0	8	9	8	10	—	0
	400	30	30	18	31	27	42	90	—	39
	450	75	66	63	56	63	—	—	—	—
<i>WO³</i>	300	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	350	90	84	105	57	36	60	75	60	45
	400	150	144	210	175	90	165	144	90	126

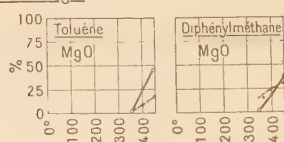
Avec NiO



Avec MoO³



Avec MgO



Avec Co³O⁴

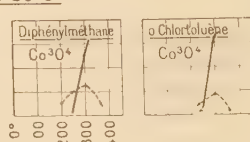


Fig. 15.

Dans ce tableau un certain nombre de résultats ne figurent pas : Nous avons supprimé les déterminations pour lesquelles la substance s'oxyde notablement sans intervention du catalyseur. Dans ce cas, en effet, on ne peut savoir d'une façon précise quelle est la part d'oxydation due à l'intervention du catalyseur. Dans certains autres cas, tels celui du naphthalène avec la magnésie, le catalyseur s'empoisonne à 450° très rapidement en fonction du temps et l'oxydation baisse très vite ; nous avons aussi supprimé ces déterminations. Il arrive d'autre part que les résultats soient faussés par la présence dans les gaz de petites quantités de CO et d'hydrocarbures ; tel est le cas de l'éthanol qui se trouve dans le tableau marqué d'un signe *.

En ce qui concerne la précision de ces déterminations, la seule cause importante d'erreurs provient du fait que nous ne pouvons être maîtres complètement de la surchauffe du catalyseur produite par la chaleur que dégage l'oxydation. Nous estimons par expérience que l'écart de température qui en résulte est de l'ordre de 10°.

CONCLUSIONS. — On voit sur le tableau page 66 et sur les graphiques de la page 66 que la règle énoncée pour les composés voisins du toluène est vérifiée pour des substances organiques très diverses en ce qui concerne la combustion totale. Autrement dit pour un catalyseur donné le volume de gaz carbonique formé en un temps déterminé, à une température donnée, est sensiblement constant et indépendant, entre certaines limites de la substance à oxyder, de la concentration de cette substance et dans une certaine mesure du débit gazeux.

Cette règle n'est vraie que dans certaines limites entre lesquelles le catalyseur fonctionne normalement.

Définition et mesure de l'activité d'un catalyseur.

L'activité d'un catalyseur doit être définie : 1^o pour l'oxydation totale ; 2^o pour l'oxydation partielle. Ces deux activités sont indépendantes.

1^o En ce qui concerne l'oxydation totale, le volume de gaz carbonique dégagé en une heure nous fournit une mesure de l'activité d'un catalyseur donné. En effet, cette quantité est indépendante de la substance à oxyder (¹), du débit et de la concentration, sous la réserve que le catalyseur est employé dans des conditions normales définies précédemment. En réalité, il serait plus logique, pour déterminer cette oxydation totale, d'indiquer la quantité d'oxygène mise en jeu par le catalyseur. Vraisemblablement, c'est cette quantité qui doit être constante. La précision de notre méthode ne permet pas de mettre en évidence les petites différences qui en résultent pour les volumes de gaz carbonique car le rapport $\frac{\text{volume de CO}^2}{\text{volume de O}^2}$ varie dans de faibles limites pour les différentes substances.

2^o Pour l'oxydation partielle, nous prendrons comme définition provisoire la quantité d'oxygène mise en jeu par heure dans l'oxydation partielle du toluène. Nous savons que pour la plupart des autres substances l'oxydation partielle est du même ordre de grandeur et peut être en partie prévue après une étude de l'oxydation du toluène.

Echelle d'activité des catalyseurs d'oxydation.

Il est possible, d'après ce qui précède, de dresser une échelle d'activité des catalyseurs qui, une fois posée, laisse

(¹) Il faut faire une réserve pour le cas où les composés formés par oxydation partielle se décomposent ensuite spontanément avec formation de gaz carbonique. On constate alors une quantité de gaz carbonique plus grande que dans les autres cas. Exemple : le paracymène qui donne en particulier de l'acide téréphtalique (graphique p. 62).

prévoir ce qui se passera envers des substances organiques variées. Elle n'est valable, pour un catalyseur donné, qu'autant que l'on définit en même temps son mode de préparation d'une façon précise. On constate sur le tableau page 70 que la plupart des oxydes possèdent des activités très voisines l'une de l'autre.

Remarque. — Certains catalyseurs réduits, comme le nickel et le cobalt, provoquent, dès 300° à 400°, une oxydation totale si intense qu'il ne reste plus d'oxygène disponible. Pour les comparer aux autres oxydes aux températures indiquées, il faut augmenter considérablement le débit gazeux pour réduire l'oxydation totale à une valeur inférieure à 100 o/o.

N. Les métaux et les oxydes forment deux groupes de catalyseurs d'actions tout à fait différentes. Il aurait été intéressant de pouvoir trouver des composés possédant une activité intermédiaire entre celles de ces deux groupes.

Maxted (1) signale un vanadate d'étain qui agit à une température bien inférieure à celle de la plupart des oxydes. Il aurait été intéressant de vérifier la règle précédemment établie sur ce cas particulier. Je n'ai malheureusement pas pu reproduire un catalyseur ainsi actif par suite du défaut d'indications précises. On peut noter, sur les résultats obtenus par Maxted que ce vanadate d'étain agit d'une façon analogue au vanadate de bismuth mais 100° plus bas que celui-ci. Cette action particulière est vérifiée par l'auteur sur des substances diverses telles que : benzène, naphtalène, toluène. Ce fait vient confirmer nos constatations.

(1) MAXTED, *J. Soc. Chem. Ind.*, 47 (1928), 101.

Echelle d'activité de quelques catalyseurs.

Tempé- ratures	<i>Ni</i>		<i>WO³</i>		<i>MoO³</i>		<i>MgO</i>	
	Totale	Par- tielle	Totale	Par- tielle	Totale	Par- tielle	Totale	Par- tielle
à 250°	49	—	0	2	0	0	0	0
à 300°	420	—	0	12	0	1	0	0
à 350°	1.800	—	23	30	2	6	0	0
à 400°	4.000	—	40	60	9	18	25	10

N. Les essais effectués sur les métaux réduits, Pt, Pd, Cu, Ni, Co, ont montré que l'activité de ces catalyseurs est de l'ordre de 50 à 100 fois celle de la plupart des oxydes et que, pour presque tous, il n'y a pas place pour l'oxydation partielle même lorsqu'ils sont dilués.

Le nickel réduit qui est l'un des plus actifs peut provoquer la combustion totale dès la température ordinaire.

II. OXYDATION PARTIELLE. — L'activité concernant l'oxydation partielle pour un composé donné peut être obtenue en multipliant par un facteur approprié l'activité indiquée dans le tableau pour le toluène.

Ce facteur a les valeurs approximatives suivantes pour diverses substances :

Toluène, dérivés chlorés,		Cumène	4
bromés et nitrés . . .	1	Benzylol	5
Acide benzoïque . . .	0	Cymène.	5
Xylènes.	2	o-toluidine	6
o-crésol.	2	Heptane	20
Diphénylméthane . . .	2		

Sur le mécanisme de l'oxydation catalytique.

Nous pouvons faire un certain nombre de constatations.

1° Les catalyseurs peuvent être classés d'après leurs effets en plusieurs groupes, parmi lesquels a) *le groupe des oxydes* presque tous ont des activités voisines. On peut faire varier beaucoup l'activité d'un oxyde donné en modifiant son mode de préparation. Les variations que l'on obtient ainsi sont parfois plus grandes que les différences d'activité entre deux oxydes distincts. L'état physique du catalyseur a une importance aussi grande que sa composition chimique b) *le groupe des métaux réduits* leur activité est plusieurs centaines de fois supérieure à celle des oxydes ; ils ne donnent pas en général de produits d'oxydation partielle.

2° Les oxydes Al^2O^3 , MgO , ThO^2 qui ne sont ni réductibles ni oxydables agissent aussi bien que les autres oxydes tels MoO^3 , V^2O^5 , Cr^2O^3 , etc... Si l'on peut admettre que la réduction et la réoxydation alternées de V^2O^5 par exemple expliquent sa fonction catalytique, cette hypothèse n'est plus valable pour MgO ou pour Al^3O^3 .

3° Une combinaison chimique avec l'oxyde, comme le suppose l'explication chimique de la catalyse, semble ici peu probable car nous avons vu qu'un catalyseur donné agit de la même façon sur des substances de fonctions très différentes.

4° L'action préférentielle des catalyseurs oxydes n'existe pas ici au moins en ce qui concerne l'oxydation du toluène. Dans tous les cas, on obtient à la fois de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque ainsi que du gaz carbonique et de l'eau, et de petites quantités d'acide et d'aldéhyde formique. Au sujet des métaux qui ne donnent pas d'oxydation partielle on peut supposer que la combustion totale, qui a lieu à très

basse température, consomme tout l'oxygène bien avant les températures favorables à l'oxydation partielle.

5° La combustion partielle est indépendante de la combustion totale. Les produits d'oxydation partielle ne sont pas des produits intermédiaires de l'oxydation totale comme un certain nombre de travaux l'indiquent. Le catalyseur possède donc à la fois deux activités distinctes, l'une pour la combustion totale, l'autre pour la combustion partielle.

FONCTIONNEMENT DU CATALYSEUR. — *Une quantité de catalyseur donnée met en jeu à une température donnée une quantité d'oxygène actif déterminée, dans un temps donné quels que soient : la substance en présence, le débit et la concentration du mélange gazeux.* Cet oxygène est suffisamment actif pour donner une quantité correspondante de gaz carbonique avec la plupart des composés organiques.

Il faut que le débit et la concentration soient tels que la quantité d'oxygène qui passe au contact du catalyseur soit toujours suffisante pour permettre cet échange d'oxygène, ce qui détermine les limites de fonctionnement normal du catalyseur. Ce résultat a pu être mis en évidence grâce à la méthode que nous avons employée, la plupart des auteurs ayant, dans ces oxydations, déterminé les quantités de produits formés : ils n'ont pas examiné les quantités d'oxygène mises en jeu.

Conséquences pour la préparation des produits d'oxydation.

1° Le catalyseur fournit de l'oxygène qui détermine la combustion totale quels que soient les composés organiques en présence. Donc cette combustion totale s'effectue aussi bien aux dépens des produits d'oxydation partielle formés, que des corps à oxyder. Cette règle est aussi applicable aux phénomènes de combustion partielle. C'est ainsi que dans la littérature certains catalyseurs sont décrits comme étant

employés dans les mêmes conditions pour différentes réactions successives. Ainsi pour l'oxydation du naphthalène en anhydride phtalique et de l'anhydride phtalique en anhydride maléique.

2^o Dans la préparation des produits d'oxydation partielle il est donc plus avantageux de faire passer très rapidement le mélange gazeux de façon à soustraire le plus possible les produits d'oxydation partielle à la combustion totale. Dans ces conditions il ne se produit qu'une faible transformation; on peut ensuite faire repasser sur le catalyseur les produits non transformés.

3^o Suivant la durée de contact et la concentration du composé à oxyder on obtiendra des produits d'oxydation partielle plus ou moins oxydés. Ainsi dans l'oxydation du toluène une faible durée de contact et une grande concentration de toluène répartiront la quantité déterminée d'oxydation partielle sur une grande masse de toluène, on obtiendra donc surtout du benzaldéhyde, produit le moins oxydé. Au contraire, une faible concentration du toluène favorisera la formation d'acide benzoïque. C'est ce que nous avons vérifié.

Essais complémentaires sur d'autres substances.

Parmi les composés essayés précédemment ne figurent que des corps à noyaux benzéniques ou naphthaléniques ou des corps de la série acyclique. J'ai vérifié les résultats acquis sur d'autres substances très différentes. C'est ainsi qu'ont été comparés le toluène, l'acide acétique, la pyridine, le pyrrol, le pinène, le cyclohexane.

Voici résumés les résultats que j'ai obtenus et qui permettent de généraliser à tous les corps organiques la règle énoncée plus haut.

Températures du carburateur.

Toluène. . . .	60°	Cyclohexane. . .	30°
Acide acétique. .	60°	Pyridine . . .	65°
Pinène	95°	Pyrrol . . .	80°

OXYDATION SANS CATALYSEUR. — *Acide acétique.* Dès 350° l'oxydation totale atteint 15 o/o et l'oxydation partielle 50 o/o.

Pinène. A 300° l'oxydation partielle atteint 50 o/o ; à 350° tout l'oxygène est employé pour l'oxydation partielle. L'oxydation totale reste toujours très faible : 7 o/o à 400°.

Cyclohexane. Oxydations très importantes dès 300°.

Pyridine. Oxydation insignifiante jusqu'à 400°.

Pyrrol. Oxydation presque nulle jusqu'à 400°.

Résultats. — Les essais effectués sur trois nacelles de MgO et trois nacelles de V²O⁵ ont donné les résultats suivants :

	V ² O ⁵ à 350°		MgO à 400°	
	Oxydation totale	Oxydation partielle	Oxydation totale	Oxydation partielle
Pinène	65	35	—	—
Ac. acétique. .	62	38		
Pyridine. . . .	49	39	14	6
Pyrrol	66	30	20	7
Toluène			14	9

Action sur l'ensemble des composés organiques.

I. COMPOSÉS A NOYAU BENZÉNIQUE. — Benzène, toluène, dérivés et homologues, naphtalène, anthracène, diphenylméthane.

1° *Oxydation totale.* — Pour presque tous ces corps l'oxydation sans catalyseur est presque nulle jusqu'à 400° dans les conditions indiquées. En présence d'un catalyseur, la règle énoncée précédemment s'applique. Le catalyseur a une action spécifique constante quelle que soit la fonction du

composé : carbure, amine, phénol, dérivés chlorés et nitrés, etc...

2° *Oxydation partielle.* — Sans catalyseur, la plupart des composés restent inattaqués. Les alcools, aldéhydes, sont oxydés dès 250°-300°.

Les catalyseurs métalliques ne donnent pas en général d'oxydation partielle. Les oxydes déterminent toujours une oxydation partielle.

II. COMPOSÉS ACYCLIQUES SATURÉS. — Ceux qui ont été essayés : éthanol, heptane, acide acétique donnent une oxydation totale et une oxydation partielle importantes sans intervention de catalyseur et à des températures inférieures à celles de la catalyse. Les composés cyclohexaniques se comportent de la même manière. D'autre part l'oxydation de ces composés détermine la formation d'oxyde de carbone et de gaz carbonique provenant de la décomposition spontanée des produits d'oxydation partielle. Notre méthode est pour cela difficilement applicable dans ces cas particuliers. Nous avons pu cependant vérifier les résultats obtenus avec les composés cycliques.

III. AUTRES COMPOSÉS. — Les composés tels la pyridine, le pyrrol, etc..., se comportent comme les composés à noyau benzénique.

ACTION SUR LES COMPOSÉS MINÉRAUX

Il était intéressant d'étudier quelle pouvait être l'action de l'oxygène mis en jeu par le catalyseur sur des composés oxydables tels : CO , SO^2 , NH^3 , H^2 .

OXYDE DE CARBONE. — Un mélange gazeux constitué par 285 cm^3 de CO par litre d'air est enfermé dans un réservoir d'où on le fait passer lentement sur le catalyseur MoO^3 . Aucune trace de gaz carbonique ne se forme dans ces conditions jusqu'à 400° .

Le même mélange est envoyé sur NiO . L'oxyde se réduit complètement à 290° . Le nickel réduit catalyse alors l'oxydation dès la température ordinaire.

Le calcul des résultats a été effectué en tenant compte des quantités de gaz carbonique formé, de l'oxygène non employé et de l'azote résiduaire.

Avec Ni , on a :

10 o/o d'oxygène employé à	40°
30 o/o — — — à	60°
60 o/o — — — à	100°
100 o/o — — — à	150°

GAZ SULFUREUX. — Le mélange gazeux est formé au moyen de deux débitomètres sensibles; sa composition est déterminée à l'aide d'une prise de gaz précédant le tube de catalyse. Dans les gaz sortants, on dose SO^2 et l'oxygène restant. L'oxyde de nickel et l'anhydride tungstique sont inertes jusqu'à 400° .

AMMONIAC. — Pour composer les mélanges gazeux, on fait barboter de l'air dans une solution ammoniacale à tempéra-

ture convenable. On dose avant et après le tube de catalyse l'oxygène contenu dans le mélange. Aucun catalyseur ne détermine d'oxydation jusqu'à 400°. C'est d'ailleurs un résultat bien connu.

HYDROGÈNE. — Le mélange gazeux est enfermé dans un réservoir. On dose l'oxygène avant et après. Aucune action sur WO^3 jusqu'à 400°. L'hydrogène seul réduirait pourtant l'oxyde à cette température.

En ce qui concerne l'action du nickel un grand nombre de travaux ont été effectués sur ce sujet.

RÉSUMÉ. — Il ressort de ces résultats qu'on ne peut établir une relation simple entre l'oxydation catalytique des composés organiques et celle des corps minéraux.

PRÉPARATION DE QUELQUES PRODUITS D'OXYDATION PARTIELLE

Le nombre de produits d'oxydation partielle que l'on peut préparer par oxydation catalytique en vapeur semble très grand. Des résultats importants ont déjà été obtenus ainsi qu'en témoignent de nombreux brevets. En particulier l'anhydride phtalique, l'anhydride maléique, l'acide benzoïque sont préparés industriellement par cette méthode.

L'évacuation rapide de l'énorme quantité de chaleur dégagée est la principale difficulté qu'il a fallu vaincre. De nombreux appareils industriels ont été décrits, la plupart sont des appareils tubulaires avec chauffage des tubes catalyseurs par l'intermédiaire d'un alliage ou d'un composé bouillant à une température convenable.

Après quelques tâtonnements et m'inspirant de ces résultats, j'ai adopté un appareil commode qui peut être utilisé au laboratoire. J'ai pu ainsi préparer quelques produits d'oxydation.

Description de l'appareil.

Il est constitué par un tube catalyseur A en fer aussi mince que possible de 12 mm. de diamètre et de 1 m. de hauteur. Ce tube est entouré d'une enveloppe annulaire en tôle de fer de diamètre 50 mm. Le tout est chauffé par un manchon électrique K. Le catalyseur est chauffé par l'intermédiaire d'un alliage contenu dans la partie annulaire, qui sert à maintenir la constance de la température par son ébullition. Les vapeurs sont condensées dans la partie supérieure B.

L'air arrive en M après avoir traversé un compteur à gaz. Le composé à oxyder est contenu dans une éprouvette graduée à robinet F et tombe goutte à goutte sur de la ponce placée à l'entrée du tube de catalyse. Le mélange gazeux est ainsi à peu près homogène. La condensation des produits formés a

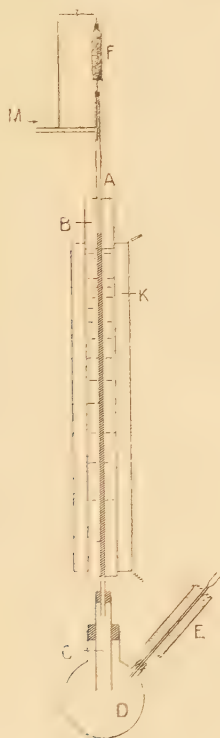


Fig. 16.

lieu à la partie inférieure de l'appareil dans le tube C, dans le ballon D et le réfrigérant E.

Parmi tous les alliages que j'ai essayés j'ai adopté les amalgames de cadmium dont les points d'ébullition varient de 360° à 500° suivant leur composition.

Le catalyseur a un volume de 40 cm^3 j'ai employé en

général 20 g. de catalyseur réparti sur de la ponce en grains. Le débit gazeux et celui du composé à oxyder étant réglés, le chauffage est maintenu de telle façon qu'il y ait ébullition lente de l'alliage.

ACIDE BENZOÏQUE ET BENZALDÉHYDE (oxydation du toluène). — La production horaire peut atteindre 5 g. d'acide benzoïque et 2 g. de benzaldéhyde. Le rendement atteint 90 o/o.

ACIDES BROMOBENZOÏQUES (oxydation des bromotoluènes). — On obtient sensiblement les mêmes rendements en acide. L'aldéhyde n'a pas été décelé.

ACIDES CHLOROBENZOÏQUES (oxydation des chlorotoluènes). — Les rendements sont les mêmes que dans le cas précédent.

ALDÉHYDES TOLUIQUES (oxydation des xylènes). — On peut obtenir 5 à 6 g. de monoaldéhydes à l'heure et 1 g. d'acides phtaliques et toluïques. Le rendement atteint 80 o/o.

ALDÉHYDE HYDRATROPIQUE. — L'oxydation du cumène m'a donné des quantités importantes d'aldéhyde hydratropique.

RÉSUMÉ

1° Une méthode indirecte permettant de suivre commodément les réactions d'oxydation catalytique en phase vapeur a été mise au point.

La rapidité de cette méthode a permis d'accumuler plus de 6000 déterminations grâce auxquelles ont pu être dépistées toutes les causes de variations qui, en général, empêchent d'obtenir des résultats comparables.

2° L'influence des divers facteurs qui interviennent dans la catalyse (débit, surface et quantité de catalyseur, concentrations, nature du catalyseur) a été étudiée sur le cas de l'oxydation du toluène.

Il a été possible de vérifier ensuite que ces résultats s'appliquent en général à un grand nombre d'autres oxydations catalytiques en phase vapeur.

3° La vie des catalyseurs comprend trois périodes d'activités différentes.

4° Les réactions d'oxydation du toluène et de ses produits d'oxydation partielle ont été étudiées.

5° L'étude de l'oxydation de substances organiques diverses a été ensuite poursuivie avec et sans catalyseur.

6° Il a été mis en évidence que l'oxydation totale déterminée par un catalyseur est indépendante, dans un certain domaine, de la durée de contact, de la concentration et de la nature de la substance organique à étudier. Elle est caractéristique du catalyseur.

7° Il a été possible ainsi de définir l'activité d'un catalyseur et de construire une échelle d'activité de différents catalyseurs.

8° Quelques préparations de produits d'oxydation partielle dont certaines semblent susceptibles d'applications industrielles ont été réalisées.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Relation entre l'activité chimique des catalyseurs
et leurs propriétés physiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} juin 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

